N° D'ORDRE : 63

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GABRIEL SOURISSEAU
Assistant à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE L'ACIDE HYPOBROMEUX.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 novembre 1951 devant la Commission d'examen.

MM. BRUS, Doyen..... *Président.*
PASCAL, Membre de l'Institut, Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Paris.. } *Examinateurs.*
ROUSSET, Professeur..... } *Examinateurs.*
PACAULT, Professeur..... } *Examinateurs.*

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1953

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **SOURISSEAU.**
Prénom : **Gabriel.**

Date de la soutenance : 21 novembre 1951.
Numéro d'ordre : 63.

SOURISSEAU (Gabriel). — Contribution à l'étude de la stabilité de l'acide hypobromeux. *Paris,* Masson, 1953. In-8°, 63 p., 14 fig.

Thèse Sc. Phys. Bordeaux, 1951. N° 63.

SOURISSEAU (Gabriel). — Contribution à l'étude de la stabilité de l'acide hypobromeux. *Paris,* Masson, 1953. In-8°, 63 p., 14 fig.

Thèse Sc. Phys. Bordeaux, 1951. N° 63.

SOURISSEAU (Gabriel). — Contribution à l'étude de la stabilité de l'acide hypobromeux. *Paris,* Masson, 1953. In-8°, 63 p., 14 fig.

Thèse Sc. Phys. Bordeaux, 1951. N° 63.

SOURISSEAU (Gabriel). — Contribution à l'étude de la stabilité de l'acide hypobromeux. *Paris,* Masson, 1953. In-8°, 63 p., 14 fig.

Thèse Sc. Phys. Bordeaux, 1951. N° 63.

N° D'ORDRE :
63

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GABRIEL SOURISSEAU
Assistant à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE L'ACIDE HYPOBROMEUX.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 novembre 1951 devant la Commission d'examen.

MM. BRUS, Doyen..... *Président.*
PASCAL, Membre de l'Institut, Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Paris.. } *Examinateurs.*
ROUSSET, Professeur.....
PACAULT, Professeur.....

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1953

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
Doyen	BRUS	
Doyens honoraires.	PADÉ	Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.
	PICART	Membre de l'Institut.
	DUPONT	Directeur de l'Ecole Normale supérieure.
	CHAINE	
	MERCIER	
Professeurs honoraires	PADÉ	Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.
	BOUNHIOL	
	DEVAUX	Membre de l'Institut.
	DUPONT	Directeur de l'Ecole Normale supérieure.
	PICART	Membre de l'Institut.
	DAURE	Recteur de l'Académie de Caen.
	CHAINE	
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne.
	QUELET	Professeur à la Sorbonne.
Professeurs	MERCIER	Radioélectricité.
	MILLOUX	Calcul infinitésimal.
	DANGEARD	Botanique.
	GENEVOIS	Chimie biologique et Physiologie végétale.
	CAU	Physique expérimentale.
	BRUS	Chimie.
	AVEL	Zoologie et Physiologie animale.
	ROUSSET	Physique générale.
	ROGER	Mécanique rationnelle.
	WEILL	Anatomie comparée et Embryogénie.
	SERVANT	Physique.
	DUFRESNOY	Mathématiques générales.
	BOUNHIOL	Biologie animale.
	PISOT	Calcul des probabilités.
	GAY	Minéralogie.
	CALAS	Chimie organique.
	LAMARE	Géologie.
	PACAULT	Chimie minérale et Chimie physique.
Professeurs sans chaire	DAVID	Biologie végétale.
	SCHOELLER	Géologie.
	ALLARD	Chimie.
	GUIZONNIER	Physique.
Maîtres de conférences honoraires	ARRIVAUT	
	de PUYMALY	
Maîtres de conférences	PATY	Chimie.
	COLMEZ	Mathématiques.
	MALVESIN-FABRE.	Botanique.
	CAMBAR	Biologie générale.
	RIBEREAU-GAYON.	Œnologie et Chimie agricole.
Secrétaire	ARTIGUELONG	

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A Mademoiselle Marie-Louise JOSIEN

Hommage de l'élève et de l'ami.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STABILITÉ DE L'ACIDE HYPOBROMEUX

Par Gabriel SOURISSEAU

INTRODUCTION

Il est actuellement admis (1) que dans les solutions aqueuses des trois halogènes, chlore, brome, iode, s'établit un équilibre d'hydrolyse répondant à l'équation suivante :

$$X_2 + HOH \rightleftarrows XH + XOH. \qquad [1]$$

Etant donnée une telle solution, il apparaît que l'action chimique résultant de l'addition en quantité suffisante d'un sel d'argent RAg se déroule en deux étapes :

1° Selon la réaction :

$$X_2 + HOH + RAg \rightarrow XAg + XOH + RH \qquad [2]$$

précipitation *immédiate* d'halogénure d'argent, insoluble, laissant dans la phase liquide un mélange des deux acides XOH et RH.

2° Evolution, *en milieu acide*, de l'acide hypohalogéneux XOH, conduisant par un mécanisme d'oxydation complexe vers un terme final qui est l'acide de forme XO_3H.

Cette conception est justifiée en particulier par les travaux de Mlle Josien, relatifs au chlore (2) et à l'iode (3), et par les nôtres, en ce qui concerne le brome (4). Voici un aperçu des résultats que nous avons antérieurement obtenus dans ce domaine (5).

Existence de la première étape. Équation de rupture

L'équation [2] ci-dessus s'écrit, dans le cas du brome :

$$Br_2 + HOH + RAg \rightarrow BrAg + BrOH + RH. \qquad [3]$$

Nous l'appelons : « équation de rupture de l'équilibre d'hydrolyse du brome », ou encore « réaction de première étape ». Nous avons

donné de sa validité les deux preuves suivantes, les sels d'argent utilisés étant le nitrate et l'acétate :

1° *Le pouvoir oxydant d'une eau de brome vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin n'est pas immédiatement affecté par l'addition d'un sel d'argent en solution aqueuse.*

2° *Un sel d'argent soluble, versé dans une eau de brome, y précipite instantanément, à l'état de bromure d'argent, la moitié du brome total.*

Seconde étape

Etudions à présent l'évolution du pouvoir oxydant des mélanges obtenus du fait de la première étape. Conventionnellement, ils répondent à la formule :

$$aBr_2 + bRAg$$

dans laquelle a représente la molarité du brome, et b la normalité du sel d'argent au moment même où le mélange se réalise. Si $a = b$, ou autrement dit, $b/a = 1$, les proportions exactes correspondant à l'équation [3] sont réalisées, sans excès ni de brome, ni de sel d'argent. Dans le cas où $b/a > 1$, nous pouvons considérer comme probables les résultats suivants, au moins dans leurs grandes lignes.

1° Le pouvoir oxydant en milieu alcalin décroît dans le temps par suite d'une tendance à la formation d'acide bromique BrO_3H, avec ou sans production transitoire de BrO_2H. Cet acide, dont l'existence avait été prouvée par Clarens (6), a pu être dosé par une méthode que nous avons indiquée (7). Pour rendre compte des transformations survenues, on peut envisager, ou bien le processus direct :

$$3BrOH \rightleftarrows 2BrH + BrO_3H \qquad [4]$$

ou la réaction :

$$2BrOH \rightleftarrows BrH + BrO_2H \qquad [5]$$

suivie, soit de :

$$3BrO_2H \rightleftarrows BrH + 2BrO_3H \qquad [6]$$

soit de :

$$BrOH + BrO_2H \rightleftarrows BrH + BrO_3H. \qquad [7]$$

2° En première approximation, le pouvoir oxydant total en milieu acide nous a paru rester fixe. Nous le mesurons par le moyen de l'iode libéré dans l'action sur l'iodure de potassium.

3° La vitesse de décroissance du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin est en général faible, mais

elle est d'autant plus grande que la concentration en brome est plus élevée (8).

4° Elle est fonction également de la nature de l'anion R^-, nettement plus grande avec l'acétate qu'avec le nitrate (8).

5° Elle est enfin d'autant plus grande que la quantité de sel d'argent est plus importante (4).

Il nous a semblé que cette étude méritait d'être reprise en détail, notamment en ce qui concerne l'évolution de l'acide hypobromeux, dont le comportement a été soumis à trois séries d'observations :

1° Etude *chimique* de la décomposition de BrOH par les ions Ag^+ en milieu acide, dans trois cas :

a) Mélanges bromo-argentiques du type : $aBr_2 + bRAg$.
b) Mélanges acidifiés, de la forme : $aBr_2 + bRAg + cRH$.
c) Mélanges renfermant un excès de brome.

2° Etude *potentiométrique*, comportant :

a) La mesure du *p*H des divers mélanges ci-dessus.
b) La détermination de la constante de dissociation de BrOH.

3° Etude *cinétique*, tendant à déterminer, dans l'esprit des conceptions modernes du mécanisme de la réaction chimique (9 à 16), l'ordre (ou les ordres) de réaction dans le processus de transformation de BrOH.

A chaque époque, nous exprimons le pouvoir oxydant résiduel en pourcentage du pouvoir oxydant initial ; la température indiquée pour chaque expérience est celle du milieu ambiant.

Ce travail a été en majeure partie exécuté dans les Laboratoires de la Faculté des Sciences de Bordeaux, où nous avions reçu naguère notre première formation scientifique. Nous adressons nos remerciements à M. le Doyen Brus qui d'autre part nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de notre jury ; aux Professeurs ; à tous ceux qui nous ont aidé.

Nous devons une particulière reconnaissance à Mlle Marie-Louise Josien, Professeur à Fisk-University, Nashville, Tennessee (Etats-Unis), qui nous a résolument aiguillé dans la voie de la recherche, nous a suggéré notre sujet et n'a cessé de nous prodiguer ses conseils et ses critiques.

Qu'il nous soit permis enfin de dire quelle gratitude nous conservons envers M. le Professeur Pascal qui, après avoir « supervisé » nos travaux, a bien voulu venir à Bordeaux pour faire partie de notre jury qu'il ne pouvait malheureusement pas présider. Nous tenons à lui dire combien nous avons été sensible à ce geste bienveillant dont nous sentons tout le prix.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE CHIMIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE HYPOBROMEUX PAR LES IONS Ag^+

Historique

Les acides hypobromeux et bromique sont connus depuis fort longtemps. En 1834, peu de temps après la découverte du brome (17), Balard décrivait quelques-unes des propriétés de l'acide hypobromeux (18). Par la suite, on a remarqué sa tendance à une suroxydation conduisant à l'acide bromique ; mais cette étude a presque toujours porté sur des solutions *alcalines* de brome (lessives de soude ou de potasse bromées), soit en vue d'applications médicales (dosage de l'urée), soit en fonction de préoccupations théoriques, souvent dans le cadre de recherches d'ensemble sur les liqueurs alcalines des divers halogènes. Citons les noms de Ostwald (19), Graebe (20), Dehn (21), Skrabal et ses collaborateurs (22), Clarens (6), Talon (23), Nau (24).

Il ne semble pas que l'on ait cherché systématiquement à réaliser un milieu acide en utilisant les réactions [2] et [3] ci-dessus, ou encore en employant les sels de mercure au lieu des sels d'argent. Notons cependant les essais isolés de Spiller (25), Dancer (26), Richards (27). Plus récemment, Biilmann et Rimbert (28), Pollak et Doktor (29) paraissent se borner à constater l'obtention d'un mélange de BrOH et BrO_3H, tandis que Mlle Josien (30) observe la présence transitoire d'une certaine quantité d'acide bromeux.

Personnellement, ayant déjà entrepris (4), (7), (8) l'étude des liqueurs argentiques de brome, nous nous proposons d'examiner plus particulièrement dans cette première partie l'influence des ions Ag^+.

CHAPITRE PREMIER

STABILITÉ DE BrOH EN PRÉSENCE DE SEL D'ARGENT SANS ADDITION PRÉALABLE D'ACIDE

A. — Confirmation de résultats antérieurs

Nous reprenons dans ce chapitre l'étude de l'évolution du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin, de mélanges de la forme :

$$a\mathrm{Br_2} + b\mathrm{RAg}.$$

Les anions R^- utilisés ont été : CH_3COO^- ; NO_3^- ; $1/2SO_4^{--}$; BrO_3^-. Ce choix, bien que limité par la solubilité généralement faible des sels d'argent, nous permet d'étendre la portée des conclusions antérieurement énoncées :

« *A teneur en brome égale au départ, la décroissance du pouvoir oxydant est d'autant plus rapide que la quantité de sel d'argent est plus grande. L'augmentation du rapport* b/a *peut compenser, et au delà, une plus faible concentration initiale en brome.* »

D'autre part, nous avons comparé des mélanges répondant à la même formule : $aBr_2 + bRAg$ (ou à des formules très voisines), en faisant varier l'anion. L'emploi du bromate, notamment, nous a obligé à nous contenter de mélanges fort peu concentrés, a ne pouvant dépasser 0,004, alors qu'avec le nitrate on peut atteindre au moins 0,050. De confrontations variées, effectuées à des teneurs très diverses, il résulte ceci :

Toutes choses égales d'ailleurs, le pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin *diminue d'autant plus vite que l'anion* R^- *du sel d'argent utilisé est celui d'un acide plus faible.*

Voici quelques exemples de pouvoirs oxydants résiduels, exprimés en pourcentage du pouvoir oxydant initial :

Au bout de 72 heures, pour 3 mélanges 0,0100 Br_2 + 0,0395 RAg ($b/a = 3,95$) : 25 o/o avec l'acétate d'argent, 83,5 o/o avec le sulfate, 86 o/o avec le nitrate.

Au bout de 194 heures, pour 2 mélanges 0,00184 Br_2 + 0,004 RAg ($b/a = 2,17$) : 43 o/o avec l'acétate, 65 o/o avec le bromate.

Au bout de 127 heures, pour 3 mélanges 0,00218 Br_2 + 0,00555 RAg ($b/a = 2,54$) : 32 o/o avec l'acétate, 65 o/o avec le sulfate, 67 o/o avec le bromate.

B. — Troisième vérification de l'existence de la première étape

Les résultats précédents ayant été rappelés, nous mesurons à des temps déterminés les pouvoirs oxydants résiduels d'une série de mélanges pour lesquels a est fixe et b variable. Avec les valeurs trouvées, nous établissons des courbes *en fonction de la valeur de* b, *ou encore du rapport* b/a. *A priori*, on peut s'attendre à un comportement différent, selon que b/a est inférieur à 1 (excès de brome), ou supérieur (excès de sel d'argent).

L'expérience a été répétée en essayant plusieurs de ces séries et en faisant intervenir les quatre sels cités plus haut. Voici un exemple des résultats obtenus, limité pour plus de clarté à trois courbes seulement.

Interprétation. — Devant un tel réseau, on est frappé par la discontinuité du tracé pour la valeur $b/a = 1$, qui correspond justement aux proportions requises par l'équation de rupture. Nous pouvons donc y voir *une troisième confirmation de la réalité de la réaction de rupture de l'équilibre d'hydrolyse* [3].

Les valeurs de b/a comprises entre 0 et 1 nous donnent une branche de courbe ascendante que nous pensons pouvoir expliquer comme suit : Le pouvoir oxydant diminue (probablement par évaporation du brome en excès) d'autant plus vite que la concentration en brome libre est plus grande, c'est-à-dire qu'il y a moins de sel d'argent. Mais il est certain qu'il s'est formé, à l'instant même du mélange, une

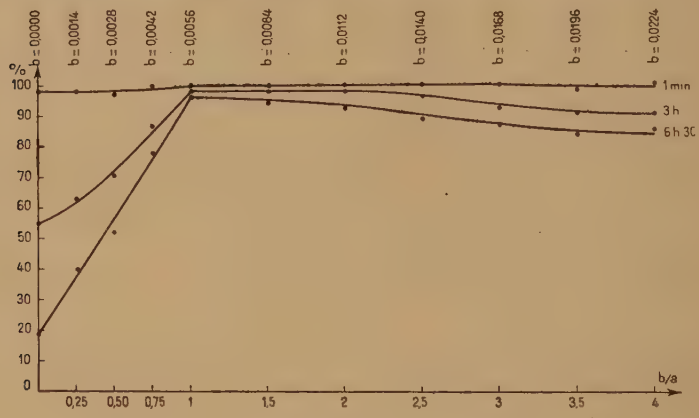

Fig. 1. — Mélanges 0,0056 Br_2 + $b CH_3COOAg$.

quantité d'acide hypobromeux d'autant plus importante que l'excès de brome est plus faible. La mesure du pouvoir oxydant en milieu alcalin englobe forcément celui de cet acide. On peut alors se demander s'il ne faut pas attribuer en partie la décroissance constatée à une transformation partielle en acide bromique. Nous y reviendrons au chapitre III.

Pour les valeurs de b/a supérieures à 1, il se présente d'abord un palier horizontal d'autant moins étendu que le délai d'attente est plus long. Il est suivi d'une branche de courbe légèrement descendante à mesure que b augmente, qui laisse apparaître un point d'inflexion, et qui est étudiée en détail ci-après :

C. — Etude particulière pour les valeurs élevées de b/a

Aux expériences précédentes, nous avons ajouté l'examen de séries dans lesquelles b/a est toujours supérieur à 1. Voici un exemple de courbes relatives aux mélanges : 0,0070 Br_2 + $b CH_3COOAg$.

Pour des temps faibles elles sont presque rectilignes et horizontales ; par la suite, elles conservent un palier important, ce qui montre que durant une certaine période, l'effet de l'augmentation des ions Ag^+ se fait relativement peu sentir ; enfin elles se terminent par une branche incurvée traduisant une action plus sensible sur l'évolution du pouvoir oxydant et présentant un point d'inflexion pour une valeur de b/a d'autant plus petite que le délai d'attente est plus grand.

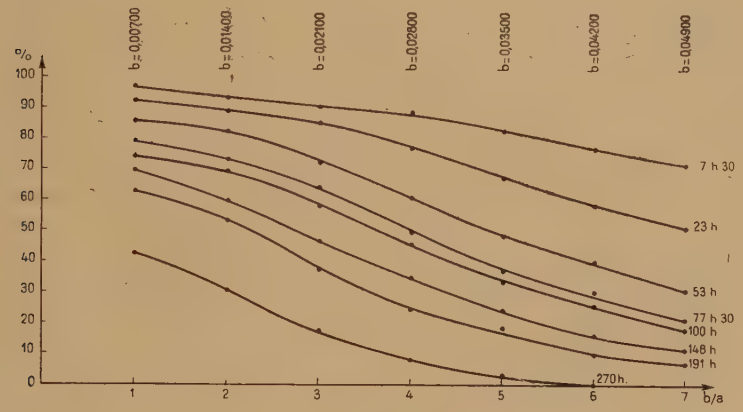

Fig. 2.

Interprétation du palier des courbes. — Peu de temps avant que nous fassions ces constatations, Mlle Josien (11) obtenait en étudiant les liqueurs argentiques d'iode, un résultat du même ordre, quoique d'aspect différent. Une série de la forme $0{,}00056\ I_2 + b CH_3COOAg$ lui donnait, au bout de 5 minutes et à la température de 27°, une courbe de l'allure indiquée ci-après :

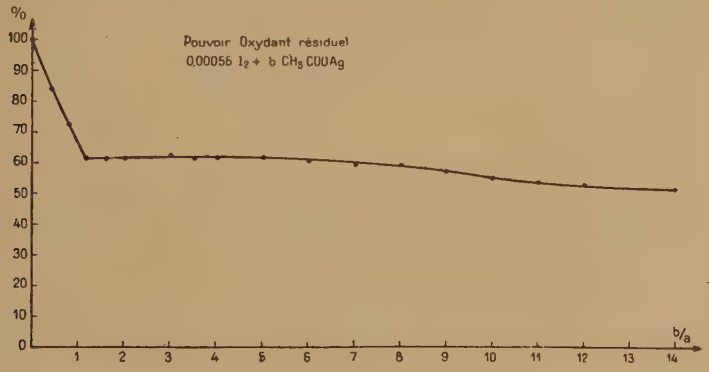

Fig. 3.

Voici son propre commentaire :

« Pour b/a compris entre 1 et 6, la courbe présente un brusque « palier. Cette absence de variation de la vitesse malgré une concen- « tration croissante en ions Ag^+ montre que les ions Ag^+ ne sont ici « que des agents de rupture d'équilibre par l'intermédiaire de la « réaction :

$$I^- + Ag^+ \rightarrow IAg$$

« pratiquement instantanée et par suite indépendante de la quantité « d'acétate d'argent présente. »

Nous croyons devoir adopter la même explication du rôle des ions Ag^+ pour justifier l'existence du palier dans le cas du brome.

De plus, une confirmation intéressante nous est fournie par le chlore. Des essais non publiés (1), effectués en 1948 sur des mélanges $aCl_2 + bRAg$, ont révélé une ressemblance frappante entre les comportements respectifs du brome et du chlore.

Interprétation de l'inflexion des courbes. — On est en droit de supposer qu'un phénomène supplémentaire intervient au-dessus d'une certaine valeur de b/a, lorsque le palier prend fin et que l'inflexion apparaît. Voici l'explication que Mlle Josien (11) propose pour l'iode : ... « Dans une troisième partie, $b/a > 6$, on assiste à une « influence lentement croissante de la quantité d'argent ; sans doute se « trouve-t-on ici en présence de *la précipitation d'iodate d'argent*. »

Cette opinion est restée jusqu'à présent à l'état d'hypothèse. Pour essayer d'interpréter de cette manière le cas du brome, nous avons recherché dans nos précipités le bromate d'argent, sel dont la faible solubilité ne peut que corroborer cette supposition.

Mais il faudrait être sûr que le seul terme de l'évolution des ions BrO^- est leur passage à l'état d'ions BrO_3^-. Or, nous pourrions être fondé à imaginer deux autres processus aboutissant tous deux à la destruction de l'acide hypobromeux, sans formation d'acide bromique, et traduits par les équations suivantes, soit :

$$2BrOH \rightarrow Br_2 + H_2O + O^* \qquad [8]$$

(observée surtout en milieu très acide), soit :

$$BrOH \rightarrow BrH + O^*. \qquad [9]$$

L'une et l'autre doivent entraîner un dégagement gazeux ; or, en maintenant des échantillons de nos mélanges en tubes clos pendant un temps suffisant, nous observons la formation de quelques bulles.

---

(1) Travaux effectués à l'Institut Français de Barcelone sous la direction de Mlle Josien.

Elles ne sont pas attribuables à des gaz dissous, un tube témoin en fait foi, et sont incolores, donc *probablement formées par de l'oxygène seul.*

D'autre part, dans nos mélanges laissés à l'air libre, nous dosons les pouvoirs oxydants résiduels, aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin. Voici un exemple de résultats obtenus :

TABLEAU I. — *Mélanges* 0,0072 Br_2 + *b*CH_3COOAg.

b	Temps	P. O. en o/o du P. O. initial		Température
		Milieu alcalin	Milieu acide	
0,0493	5 min.	99	100	18°5
	21 h. 30	44,5	97	19°
	145 h.	7	84,5	20°
0,0072	5 min.	100	100	18°5
	145 h.	65,5	85	20°

Le pouvoir oxydant en milieu acide ne reste pas absolument constant, mais sa diminution relativement minime semble être la même pour les deux mélanges comparés. Dans le cadre du problème que nous nous posons ici, nous pouvons déjà affirmer que les transformations [8] et [9] ont tout au plus un rôle partiel, sans quoi l'acide bromique n'apparaissant pas, la décroissance du pouvoir oxydant *devrait être exactement la même, tant en milieu acide qu'en milieu alcalin.* Le phénomène dominant doit donc être l'évolution vers BrO_3H.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — En première hypothèse, nous négligeons provisoirement la possibilité des réactions [8] et [9], nous réservant d'en tenir compte ensuite (V. rem. II et III ci-après). Nous voyons qu'un mélange bromo-argentique peut donner lieu aux réactions suivantes :

Première étape :

$$Br_2 + HOH + RAg \rightarrow BrAg + BrOH + RH. \qquad [3]$$

Deuxième étape :

$$3BrOH + 2RAg \rightarrow 2BrAg + BrO_3H + 2RH \qquad [10]$$

et peut-être :

$$BrO_3H + RAg \rightarrow BrO_3Ag + RH. \qquad [11]$$

La première étape laisse à la solution un pouvoir oxydant en milieu alcalin correspondant à : $aBrOH$. Il s'est précipité : $aRAg$, et la molarité du sel d'argent restant à l'état dissous est égale à : $(b - a)$.

Si dans le cours de la deuxième étape, la portion de BrOH transformée correspond à : $a'BrOH$, il en reste : $(a - a')$; si l'on appelle p la fraction résiduelle (pourcentage) du pouvoir oxydant en milieu alcalin, on a :

$$a - a' = pa.$$

D'où :

$$a' = a(1 - p).$$

L'équation [10] indique que la quantité q de sel d'argent absorbée par cette transformation est :

$$q = 2a'/3 = \frac{2a(1-p)}{3}.$$

La molarité r de ce sel restant en solution doit donc être :

$$r = b - a - q = (b - a) - \frac{2a(1-p)}{3} = (b - 5a/3) + \frac{2pa}{3}.$$

Calcul valable à la condition qu'il n'y ait pas de transformation en BrO_3H sans intervention de sel d'argent et que le bromate d'argent, s'il s'en forme, reste en solution sans précipiter.

Mais si, au contraire, on assiste réellement à une précipitation de BrO_3Ag, la consommation de sel d'argent ainsi occasionnée entraîne une diminution de la concentration en RAg de la phase liquide. D'autre part, il paraît peu vraisemblable que le passage de BrOH à BrO_3H se fasse par le seul schéma de la réaction [4], sans précipitation de BrAg, si l'on dispose d'un excès appréciable de sel d'argent RAg dissous.

Remarque I. — Il résulte des réactions précédentes que, si la transformation de BrOH est totale ($a' = a$ ou $p = 0$), la quantité de sel d'argent consommée dans la deuxième étape devient : $2a/3$. Il doit donc rester, si BrO_3H ne fournit aucun précipité de bromate d'argent, une concentration moléculaire du sel RAg égale à : $b - 5a/3$.

Au contraire, si tout l'acide bromique formé, pouvant atteindre une molarité maximum de $a/3$, arrive à être précipité, la concentration moléculaire résiduelle en RAg subit une diminution supplémentaire de $a/3$ et se trouve ramenée à la valeur minimum : $b - 2a$.

Remarque II. — Si la réaction [8] intervient, au moins partiellement, la disparition de BrOH selon cette voie n'entraîne aucune consommation de sel d'argent. Donc la concentration moléculaire restante de ce sel doit être *supérieure* à r, calculé ci-dessus.

Remarque III. — La réaction [9] devient, si le sel d'argent précipite l'acide bromhydrique formé :

$$BrOH + RAg \rightarrow BrAg + RH + O'. \qquad [12]$$

En supposant la précipitation totale, un calcul analogue au précédent permet de voir que la concentration moléculaire de la portion employée est égale à celle de BrOH :

$$a' = a(1 - p).$$

La valeur r' correspondant au résidu qui subsiste en solution est :

$$r' = b - a - a' = (b - a) - a(1 - p) = b - 2a + pa.$$

Elle doit donc être *inférieure* à r. Par conséquent, nous ne serons certain de la précipitation de BrO_3Ag que si la valeur du résidu inutilisé, fournie expérimentalement par le dosage est elle-même *inférieure* à r' ; la molarité limite assignable au sel d'argent non consommé est encore ici égale à : $(b - 2a)$.

Technique du dosage. — Un mélange $aBr_2 + bRAg$ étant constitué, on fait deux séries de prises :

1° A des temps divers, on dose le pouvoir oxydant en milieu alcalin.

2° A chacune des époques précédentes, on reçoit la deuxième prise dans un excès d'acide chlorhydrique qui précipite le résidu de sel d'argent libre. Ce résidu est dosé en retour par un sel d'argent titré, selon la méthode de Mohr.

On peut donc par différence trouver à quel volume du réactif argentique employé équivaut le sel d'argent non consommé et présent dans la prise. On compare à ce volume expérimental le volume théorique calculé ci-dessus dans l'hypothèse de *non-précipitation du bromate.*

Résultats. — Plusieurs essais ont porté d'abord sur des couples :

$aBr_2 + b'RAg$ (b'/a un peu supérieur à 1) ;
$aBr_2 + b''RAg$ (b''/a aussi grand que possible).

Ils indiquent pour le premier mélange un accord très satisfaisant entre le volume théorique et le volume expérimental. Pour le second, le volume résiduel mesuré est, tout au moins au bout d'un certain temps, inférieur au volume théorique. Il semble donc que ce soit là un argument en faveur de la précipitation envisagée, et en tout cas opposé à la réaction [8].

Nous avons alors examiné des séries $aBr_2 + bCH_3COOAg$ (a étant fixe et b variant depuis a jusqu'à la plus grande valeur possible).

L'acétate est préférable aux autres sels d'argent en raison de la rapidité d'évolution qu'il entraîne. Le noircissement des précipités obtenus n'est lié à aucun effet nuisible.

Considérons les mélanges 0,0070 $Br_2 + b CH_3COOAg$. Les prises sont uniformément de 10 cm³. Le sel d'argent employé pour les dosages est un acétate en solution 0,0568 N. Les volumes équivalents à la concentration moléculaire restante sont désignés comme suit :

V : volume calculé d'après la réaction [10], correspondant à r ;
V′ : » » » [12], » r' ;
V″ : » expérimental.

Nous appelons enfin V_1 et V_2 les volumes de la même liqueur d'acétate correspondant aux concentrations limites calculées ci-dessus, respectivement $b - 5a/3$ et $b - 2a$. Tous les volumes sont en centimètres cubes.

Sur neuf observations réalisées à des époques allant de 5 minutes à 270 heures, trois seulement sont mentionnées dans le tableau suivant. Mais le commentaire englobe tout l'ensemble de cette expérience.

L'application des calculs théoriques au n° 1 nous amènerait à des valeurs négatives pour r et r', V et V′, alors que V″ garde une valeur nulle, ce qui est normal. Cependant p diminue de plus en plus, tandis que le pouvoir oxydant en milieu acide supporte une baisse sensiblement moins forte. Il faut donc envisager une évolution au moins partielle de BrOH vers BrO_3H sans intervention de sel d'argent, ce phénomène pouvant être accompagné dans une certaine mesure par la décomposition de BrOH selon la réaction [9].

Pour les autres numéros, comparons V et V″. Pour le n° 2, leur accord ne cesse de se maintenir à peu près constant. Au contraire, un écart s'affirme nettement dès le début pour le n° 4 et ceux qui lui sont supérieurs ; pour le n° 3, il apparaît un peu plus tard. Or, c'est précisément au voisinage des mêmes valeurs de b/a que les courbes représentatives du pouvoir oxydant résiduel possèdent leur point d'inflexion. Enfin, vers la fin de nos observations, la limite V_1 est dépassée dans les mélanges les plus concentrés, alors que le pouvoir oxydant de BrOH n'est pas encore tout à fait aboli. Cela pourrait bien provenir d'une action de l'acétate d'argent autre que la précipitation du bromure. Mais en outre, vers la fin des dosages, V″ semble ne plus varier que très peu et se stabiliser un peu au-dessus de la valeur V_2, fait conciliable avec la subsistance en solution d'une quantité minime de bromate d'argent.

Confrontons à présent V′ avec V et V″. De là il résulte que si les écarts sont assez faibles, leur sens reste suffisamment fixe pour témoigner d'un phénomène bien déterminé. Pour le n° 2, les valeurs V′ prévues restent inférieures aux deux autres ; sans doute n'y a-t-il pas

TABLEAU II. — *Mélanges* 0,0070 Br_2 + *b*CH_3COOAg.

Temps	*b*/*a*	1	2	3	4	5	6	7
	b	0,00700	0,01400	0,02100	0,02800	0,03500	0,04200	0,04900
	b — *a*	0,00000	0,00700	0,01400	0,02100	0,02800	0,03500	0,04200
	b—5*a*/3		0,00233	0,00933	0,01633	0,02333	0,03033	0,03733
	V_1		0,41	1,64	2,87	4,11	5,34	6,57
	b — 2 *a*		0,00000	0,00700	0,01400	0,02100	0,02800	0,03500
	V_2		0,00	1,23	2,46	3,70	4,92	6,16
5 min.	*p*	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,990	0,990
	r	0,00000	0,00700	0,01400	0,02100	0,02800	0,03495	0,04195
	r'	0,00000	0,00700	0,01400	0,02100	0,02800	0,03490	0,04190
	V	0,00	1,23	2,46	3,70	4,90	6,15	7,40
	V'	0,00	1,23	2,46	3,70	4,90	6,15	7,40
	V''	0,00	1,35	2,45	3,55	4,65	5,85	6,95
23 h.	*p*	0,925	0,885	0,850	0,770	0,675	0,585	0,515
	r		0,00646	0,01330	0,01993	0,02648	0,03306	0,03974
	r'		0,00619	0,01295	0,01939	0,02572	0,03209	0,03860
	V		1,14	2,34	3,51	4,66	5,82	7,00
	V'		1,10	2,28	3,42	4,53	5,65	6,80
	V''	0,00	1,15	2,20	3,25	4,40	5,55	6,55
191 h.	*p*	0,630	0,535	0,370	0,245	0,185	0,095	0,065
	r		0,00483	0,01106	0,01748	0,02420	0,03078	0,03764
	r'		0,00374	0,00959	0,01573	0,02229	0,02867	0,03545
	V		0,85	1,95	3,07	4,26	5,42	6,62
	V'		0,66	1,69	2,77	3,93	5,05	6,24
	V''	0,00	0,85	1,75	2,80	4,00	5,10	6,30

Température : 19° ± 1°5

précipitation de BrO_3Ag, chose logique à une si faible concentration, et très probablement le processus des réactions [9] et [12] est à écarter.

Pour les numéros supérieurs, les premières observations montrent nettement que V' se place entre V et V''; compte tenu des autres constatations déjà rapportées, il apparaît que les deux phénomènes doivent coexister, avec sans doute une certaine prédominance du premier. A partir d'une époque qui se situe entre 100 et 148 heures, V'' devient du même ordre que V', et même ensuite supérieur. Il est dès lors difficile de conclure. Il nous paraît cependant possible que la juxtaposition des deux modes de transformation subsiste, mais que peu à peu la réaction [12] prenne une importance relative plus grande.

Conclusion du chapitre premier

1° Nouvelle confirmation du mécanisme envisagé pour la rupture de l'équilibre d'hydrolyse du brome.

2° Décroissance du pouvoir oxydant en milieu alcalin d'autant plus rapide que l'anion du sel d'argent employé est celui d'un acide plus faible.

3° Décroissance d'autant plus rapide que la teneur en sel d'argent est plus forte, surtout au-dessus d'une valeur à partir de laquelle s'exerce une action accélératrice sans doute due à la précipitation de bromate d'argent.

CHAPITRE II

STABILITÉ DE BrOH EN PRÉSENCE D'EXCÈS DE SEL D'ARGENT ET D'ACIDITÉ ADDITIONNELLE

A. — Principe et processus expérimental

D'après l'équation de rupture d'équilibre [3], la première étape de transformation d'un mélange $a\mathrm{Br_2} + b\mathrm{RAg}$ libère deux équivalents d'acide pour une molécule de brome, c'est-à-dire *au maximum* aBrOH et aRH, à condition que l'on ait $b \geqslant a$. Par la suite, l'évolution de BrOH peut répondre à plusieurs processus possibles que nous avons cherché à schématiser par les réactions [4] à [7].

Si nous admettons l'intervention de l'excès de sel d'argent pour déplacer les divers équilibres qui sont ainsi figurés, nous pouvons envisager l'éventualité des réactions :

$$3\mathrm{BrOH} + 2\mathrm{RAg} \rightarrow 2\mathrm{BrAg} + \mathrm{BrO_3H} + 2\mathrm{RH} \qquad [10]$$

$$2\mathrm{BrOH} + \mathrm{RAg} \rightarrow \mathrm{BrAg} + \mathrm{BrO_2H} + \mathrm{RH} \qquad [13]$$

$$3\mathrm{BrO_2H} + \mathrm{RAg} \rightarrow \mathrm{BrAg} + 2\mathrm{BrO_3H} + \mathrm{RH} \qquad [14]$$

$$\mathrm{BrOH} + \mathrm{BrO_2H} + \mathrm{RAg} \rightarrow \mathrm{BrAg} + \mathrm{BrO_3H} + \mathrm{RH} \qquad [15]$$

Elles montrent qu'un excès de sel d'argent, quel que soit le mécanisme exact de son action, ne peut occasionner une élévation de l'acidité totale du milieu au-dessus d'un maximum que nous venons de définir. La formation même de $\mathrm{BrO_3Ag}$, quand elle a lieu, ne la change pas. Il en est de même si intervient la réaction [12]. Seule, la transformation [8] peut entraîner une diminution de l'acidité, mais non une augmentation.

Or nous savons que la vitesse de décomposition de BrOH dépend de la force de l'acide RH auquel nous avons affaire, donc d'une façon

générale de l'acidité du milieu. Pour étudier de plus près cette influence, nous sommes amené à ajouter une certaine quantité d'acide libre. Nous astreignant d'ailleurs à conserver le même anion R^-, nous aboutissons à la forme : $a Br_2 + b RAg + c RH$, c indiquant la *normalité* de l'acide dans le mélange au moment où nous le réalisons.

Nous procédons, comme au chapitre premier, à des mesures de pouvoir oxydant résiduel en milieu alcalin, sur des prélèvements opérés à diverses époques. En raison de l'acidité très forte de nos échantillons, nous prenons soin d'ajouter à chaque prise d'anhydride arsénieux une quantité de soude suffisante. Des essais témoins nous ont donné la certitude que cette adjonction d'alcali n'affecte pas nos dosages exagérément.

B. — Résultats expérimentaux. Représentation graphique

Nous donnons un exemple des courbes qui rendent compte de ces expériences :

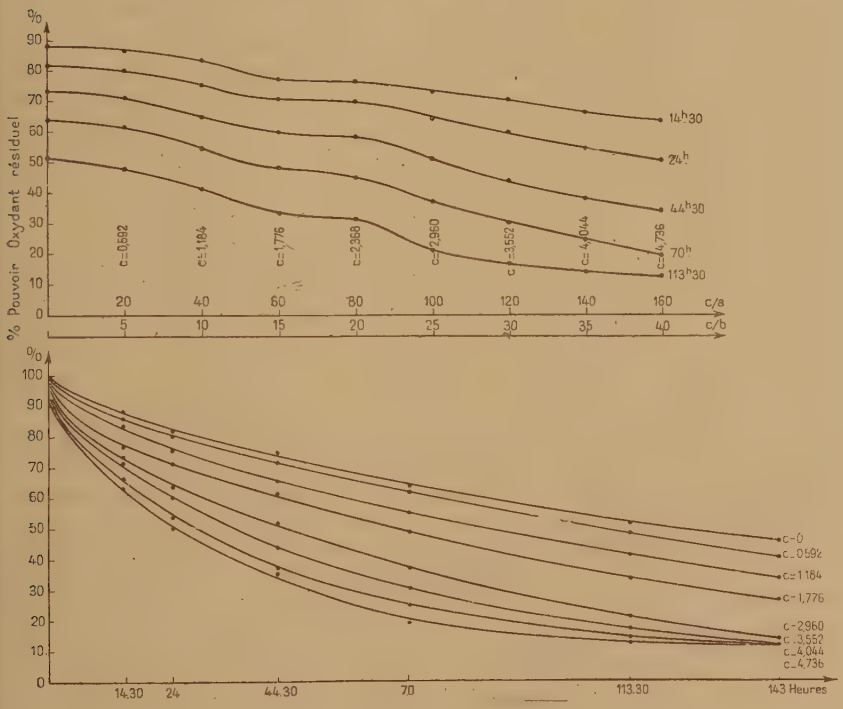

Fig. 4. — Mélanges 0,0296 Br_2 + 0,1184 NO_3Ag + cNO_3H.

En premier lieu, ont été établies des courbes en fonction du temps. Elles montrent que la décroissance du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin est incontestablement *accélérée par l'augmentation de l'acidité du milieu.*

Nous avons tracé aussi pour chaque série quelques courbes en fonction de la normalité c de l'acide dans le mélange. Elles semblent révéler l'existence de deux points d'inflexion séparés par un palier, ou tout au moins par une branche dont la pente est nettement adoucie. Nous nous sommes demandé si ce dessin compliqué n'était pas dû simplement à l'incertitude provenant des erreurs d'expérience aggravées par les conditions particulières de manipulation que nous avons signalées. Or les tracés en fonction du temps impliquent, dans leur forme idéale, une certaine régularité de courbure dont on se rapproche si, sans dépasser la marge d'erreur admissible, on tolère quelques écarts autour des points purement expérimentaux, de façon à améliorer ces tracés. Si nous revenons aux courbes de l'autre système en utilisant les nouvelles ordonnées ainsi « corrigées », nous nous apercevons que le palier et les points d'inflexion, loin de disparaître, sont dans l'ensemble plus nettement accusés.

Remarque. — Nous savons que la vitesse de réaction est d'autant plus grande que le sel d'argent est celui d'un acide plus faible. On s'attendrait donc à voir l'augmentation de l'acidité retarder plutôt la réaction, alors qu'elle l'accélère. Cette propriété demande donc une explication.

C. — Mécanisme de l'action d'un excès d'acide

Considérons des mélanges nitriques ou sulfuriques. En particulier, à propos des deux mélanges voisins :

$$0{,}00725\ Br_2 + 0{,}0290\ NO_3Ag + c NO_3H$$

et :

$$0{,}00780\ Br_2 + 0{,}0296\ (1/2\ SO_4Ag_2) + c(1/2\ SO_4H_2)$$

nous constatons ce qui suit.

Pour les valeurs de c supérieures à 2,3 apparaît dans les flacons où les mélanges ont été effectués une teinte jaune orangé tirant sur le brun, d'autant plus foncée que c est plus grand. Il se dégage en outre une odeur prononcée qui, à l'odorat, semble résulter de la superposition de celle de l'acide hypobromeux, seule perceptible dans les premiers flacons, et de celle du brome qui s'y ajoute avec une intensité croissante. Comme dans les mélanges $b/a = 4$, il semblerait pourtant que l'excès de sel d'argent devrait être amplement capable de précipiter la totalité du brome.

D'autre part, nous avons procédé aux observations suivantes :

1° La coloration et l'odeur disparaissent par simple dilution ou encore par une addition de sel d'argent. D'ailleurs, des deux mélanges :

$$a\mathrm{Br_2} + b(1/2\ \mathrm{SO_4Ag_2}) + c(1/2\ \mathrm{SO_4H_2})$$
$$a\mathrm{Br_2} + 2b(1/2\ \mathrm{SO_4Ag_2}) + c(1/2\ \mathrm{SO_4H_2})$$

le premier est coloré nettement ; le second pas du tout.

2° L'acide sulfurique donne la coloration précédente si on le fait agir sur le liquide, filtré ou non, obtenu en préparant un mélange sans acide. Par ailleurs, il n'a aucune action visible sur le précipité isolé, non plus que sur du bromure d'argent fabriqué à partir de bromure de potassium et de sel d'argent.

3° Nous avons étudié des couples de mélanges du type suivant :

$$a\mathrm{Br_2} + b(1/2\ \mathrm{SO_4Ag_2})$$
$$a\mathrm{Br_2} + b(1/2\ \mathrm{SO_4Ag_2}) + c(1/2\ \mathrm{SO_4H_2}).$$

En principe, la quantité de sulfate d'argent consommé dans la première étape pour précipiter le bromure d'argent doit correspondre à $a(1/2\ \mathrm{SO_4Ag_2})$ et il doit rester $(b - a)(1/2\ \mathrm{SO_4Ag_2})$, inutilisé dans cette étape. Nous avons cherché à vérifier quantitativement cette propriété en dosant le sulfate d'argent restant en solution par la méthode décrite au chapitre premier. Immédiatement après le mélange, nous avons précipité l'excès de sel d'argent par un excès d'acide chlorhydrique et nous avons dosé en retour le résidu de cet acide par la solution même de sulfate d'argent utilisée dans la préparation.

Le dosage du premier mélange donne les résultats prévus théoriquement : dans ce cas, *la précipitation du brome est donc complète dès le début*. Au contraire, le deuxième dosage révèle une précipitation incomplète, 80 à 90 o/o seulement ; nous voyons ainsi que, *dans les mélanges fortement acidifiés, la première étape est sans doute instantanée, mais non totale.*

4° Au bout de 120 heures, le dernier flacon ($c = 5{,}920$) d'une série $0{,}0078\ \mathrm{Br_2} + 0{,}0296\,(1/2\ \mathrm{SO_4Ag_2}) + c(1/2\ \mathrm{SO_4H_2})$ ne présente plus aucun pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin ; il en est de même pour l'avant-dernier flacon ($c = 4{,}440$) au bout de 146 heures. A ces époques, on ajoute quelques cristaux d'iodure de potassium à des prélèvements opérés, soit en entraînant le précipité, soit en évitant de le faire. Aucune libération d'iode n'est constatée avant plusieurs heures ; encore est-elle très faible et attribuable à l'oxydation lente par l'air ; cependant qu'avec des prises provenant du premier flacon ($c = 0$), on a *immédiatement* apparition de la couleur de l'iode.

Il semble donc qu'il n'y ait, dans les mélanges fortement acidifiés, ni acide bromique, ni bromate d'argent précipité. La cause principale de la disparition du pouvoir oxydant pourrait n'être qu'une évapora-

tion de brome libéré. Notons bien que si ces phénomènes passent inaperçus dans les mélanges acétiques, c'est sans doute parce que leur intensité y est atténuée ; ils sont manifestes dans les mélanges nitriques et surtout sulfuriques, ces derniers échappant totalement à l'accusation de posséder un pouvoir oxydant propre à l'acide surajouté.

L'ensemble de ces faits est explicable si l'on considère que la présence d'un gros excès d'acide sulfurique, par les ions SO_4^{--} et H^+ qu'il apporte, peut faire reculer du même coup, et l'hydrolyse du brome, et la dissociation du sel d'argent, ce qui diminue la quantité des ions Ag^+, agents de la précipitation du brome. En outre, nous avons rappelé déjà par la réaction [8] la propriété établie depuis longtemps selon laquelle l'acide hypobromeux est aisément détruit en milieu très acide avec dégagement de brome et d'oxygène.

Il résulte de toutes ces causes une diminution de la quantité de BrOH et partant de celle de BrO_3H. Du reste, l'expérience montre que l'ensemble des transformations qui conduisent à cet acide a une vitesse résultante faible. Il serait certes normal qu'un renforcement d'acidité contrecarre l'évolution de BrOH vers BrO_3H. Si, apparemment, l'addition d'acide libre la favorise contre toute attente, c'est, nos observations le montrent, parce qu'il s'agit en réalité d'autres phénomènes.

Conclusion. — L'action d'une forte acidité doit aboutir à la destruction de l'acide hypobromeux et probablement à une perte de brome par évaporation, d'autant plus importante que la teneur en acide est plus grande.

La succession et l'interférence des divers phénomènes que nous avons pu identifier et qui doivent se superposer à mesure que c augmente pourraient expliquer les complications de courbure constatées dans les représentations graphiques du pouvoir oxydant résiduel établies en fonction de la valeur de c.

CHAPITRE III

STABILITÉ DE BrOH EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS DE BROME LIBRE

Nous avons eu au chapitre premier à considérer des mélanges tels que b soit inférieur à a ; nous avons constaté que leur pouvoir oxydant diminuait d'autant plus vite que le rapport b/a était plus petit. Nous avons mis cette propriété sur le compte de l'évaporation du brome, tout en reconnaissant que l'on pourrait invoquer comme cause secondaire l'évolution de l'acide hypobromeux ; car, en vertu de l'équation de rupture [3], cet acide se forme certainement dans une proportion

qui est déterminée par la quantité de sel d'argent présente ; ses dérivés peuvent donc aussi prendre naissance.

Ceci posé, nous allons dans ce chapitre apporter quelques arguments favorables à l'hypothèse que nous avons formée.

Premier cas. — Nous prenons d'abord des mélanges de la forme particulière $a\mathrm{Br_2} + a/2\ \mathrm{RAg}$ et nous les comparons à des eaux de

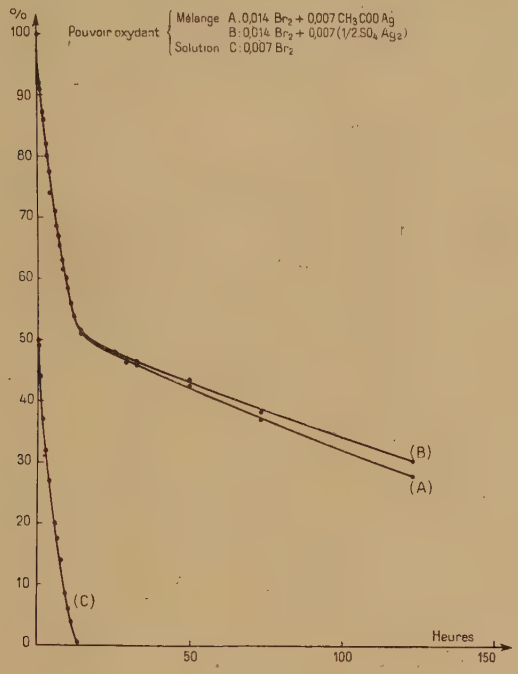

Fig. 5.

brome très fraîchement préparées de molarité $a/2$, c'est-à-dire répondant à la formule : $a/2\ \mathrm{Br_2}$. Un mélange de ce type donne d'après l'équation [3] qui régit la première étape de réaction : $a/2$ BrOH ; il reste une concentration en brome libre $a/2\ \mathrm{Br_2}$, c'est-à-dire égale à celle de la solution de brome témoin. Au départ de la deuxième étape, cette solution possède un pouvoir oxydant égal à la moitié de celui du mélange, 50 o/o de ce dernier étant dus à l'acide hypobromeux.

On suit alors l'évolution des deux pouvoirs oxydants et de *leur différence*, toutes les évaluations étant faites en pourcentage du pouvoir oxydant initial du mélange en milieu alcalin.

L'exemple de la fig. 5 permet en même temps de comparer deux mélanges de concentration identique, mais d'anions différents :

A) 0,014 Br_2 + 0,007 CH_3COOAg.
B) 0,014 Br_2 + 0,007 (1/2 SO_4Ag_2).
C) 0,007 Br_2.

L'ensemble des constatations faites se résume comme suit :

1° Dans une même expérience, jusqu'à une certaine époque, l'allure de la diminution du pouvoir oxydant est sensiblement la même pour tous les mélanges comparés, *en dépit de la diversité des anions.*

2° La différence entre le pouvoir oxydant des mélanges et celui de l'eau de brome reste à peu près constante autour de la valeur 50 o/o, différence initiale correspondant à la quantité de BrOH formée dans la première étape.

3° Une fois le pouvoir oxydant de l'eau de brome pratiquement disparu, la vitesse d'évolution des pouvoirs oxydants des mélanges se différencie selon l'anion de la façon habituelle : d'autant plus grande que l'acide correspondant est plus faible. Les courbes figuratives, établies en fonction du temps, montrent un changement de pente (et par conséquent de vitesse de réaction) assez net aux environs du moment où tout le brome a disparu. On peut y voir une transition assez rapide entre deux phénomènes de nature différente.

Second cas. — Nous envisageons le cas plus général où la molarité de l'eau de brome n'est pas, au départ, égale à $a/2$. L'expérience montre ici encore que la différence entre le pouvoir oxydant du mélange bromo-argentique et celui de la solution de brome garde tant que dure l'évaporation une valeur constante. En voici un exemple (fig. 6) portant sur le mélange :

A) 0,0167 Br_2 + 0,0090 CH_3COOAg

et la solution :

B) 0,0077 Br_2.

Nous avons fait en sorte que la différence $(a - b)$ relative au mélange soit précisément égale à la concentration moléculaire de l'eau de brome : 0,0077. A la fin de l'évaporation, il doit nous rester 0,0090 Br_2 + 0,0090 CH_3COOAg. Le pouvoir oxydant résiduel auquel nous devons nous attendre doit représenter $\frac{90}{167} = 54$ o/o du pouvoir oxydant primitif. La concordance avec les résultats expérimentaux est excellente, puisqu'on trouve en moyenne 53,6 o/o.

Conclusion. — Il apparaît que l'on peut distinguer *trois étapes* dans l'évolution des mélanges brome-sel d'argent renfermant un excès de brome :

Première étape dans laquelle se forme BrOH ;

Deuxième étape où le phénomène dominant est l'évaporation du brome libre ;

Troisième étape, qui commence vers la fin de cette évaporation et correspond à l'allure normale de *la disparition de l'acide hypobromeux dans les mélanges argentiques tels que* b/a = 1. En effet, après

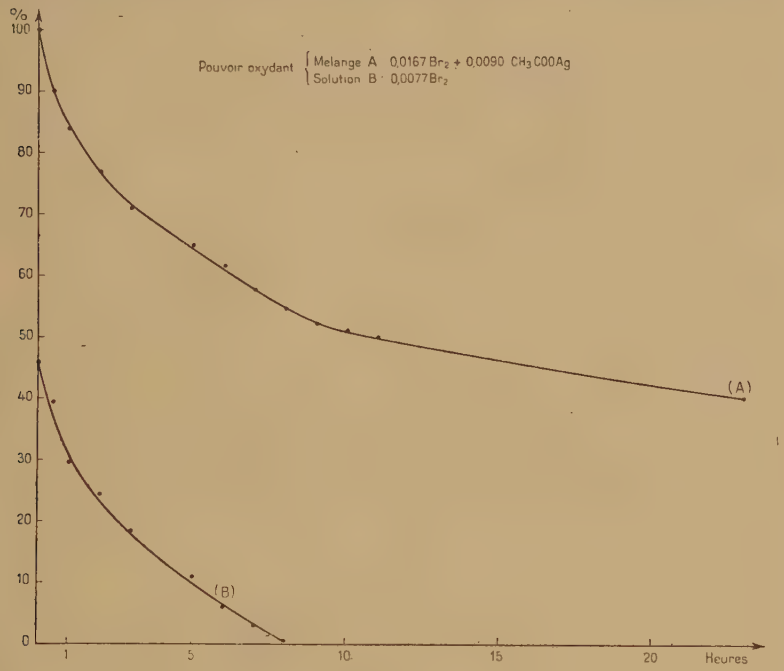

Fig. 6.

élimination du brome libre, le mélange résiduel se présente exactement comme celui que fournirait, dans sa première étape, un mélange initial :

$$b\mathrm{Br_2} + b\mathrm{RAg}.$$

Remarque. — Dans la deuxième étape (évaporation), la précision des mesures ne peut être très rigoureuse, car on dose des liqueurs renfermant du brome libre, donc très peu stables et sensibles à un grand nombre d'influences d'ordre physique. Dans le cadre de cette précision, nos vérifications paraissent cependant tout à fait acceptables.

Conclusion de la première partie

Il résulte de l'étude chimique à laquelle nous avons consacré ces trois chapitres que le degré de stabilité de BrOH, dans les conditions précédentes, est à coup sûr faible.

Nous sommes bien renseigné sur le mécanisme de la réaction de rupture par laquelle il prend naissance dans les mélanges bromo-argentiques. Dans le milieu acide ainsi créé, sa stabilité diminue :

1° lorsqu'on augmente l'excès de sel d'argent et par suite la concentration en ions Ag^+ ;

2° lorsque l'acidité devient moins forte, en raison du choix d'un anion d'acide faible ;

3° lorsqu'un excès d'acide entraîne sa destruction.

En présence au contraire d'un excès de brome, il reste très stable tant que le brome libre n'a pas disparu par évaporation.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE DES MÉLANGES BROMO-ARGENTIQUES

CHAPITRE IV

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DU pH DES MÉLANGES BROMO-ARGENTIQUES

Nous avons montré que la vitesse de décroissance du pouvoir oxydant en milieu alcalin des mélanges $a\mathrm{Br_2} + b\mathrm{RAg}$ dépendait étroitement de l'acidité de la phase liquide. Il est donc normal de rechercher une relation entre le *p*H de nos mélanges et leurs propriétés oxydantes et, à cette fin, de procéder à des mesures de ces *p*H, à des époques convenablement espacées et dans des conditions variées.

Nous avons utilisé pour nos mesures, soit un appareil M. E. C. I. (de Paris), soit un *p*Hmètre Quéré (de Bordeaux) à lecture directe. Nous en avons chaque fois vérifié l'étalonnage au moyen de tampons connus et nous avons pu constater que, toutes choses égales d'ailleurs, leurs indications concordaient.

Dans ce qui va suivre, nous transcrivons les valeurs de *p*H avec la

deuxième décimale que, en fait, nos appareils nous permettent de *lire*, à une ou deux unités près, environ. Il faut du reste reconnaître que leur fidélité nous a permis de reproduire certaines expériences avec une concordance de cet ordre. Mais la précision réelle dépend d'autres facteurs ; ni les conditions d'emploi de nos instruments, soumis à un étalonnage par tampons, donc exposés à des incertitudes de manipulation, ni le peu de stabilité de nos mélanges, étudiés en pleine évolution, ne nous autorisent à présumer que la précision atteinte aille vraiment jusqu'à 0,02 unité *p*H.

Nous déterminerons les limites exactes de la certitude sur laquelle nous pouvons compter. En attendant, nos chiffres ne sont que la *reproduction pure et simple* des valeurs de *p*H expérimentalement constatées et *à ce titre* ne sont affectés que de la *seule erreur de lecture*.

A. — Variation du *p*H en fonction du temps

Nous comparons des mélanges de teneurs égales ou très voisines, mais différant par l'anion, et nous prenons leur *p*H à diverses époques. Voici deux exemples :

Considérons d'abord trois mélanges 0,0100 Br_2 + 0,0200 RAg. En 73 heures, le *p*H passe de 4,37 à 3,95 si l'on emploie l'acétate ; de 2,20 à 2,15 avec le sulfate ; de 2,02 à 1,99 avec le nitrate

D'autre part, de 0 à 127 heures, le *p*H des deux mélanges 0,00237 Br_2 + 0,00553 RAg, renfermant soit du sulfate, soit du bromate d'argent, varie à peine ; il reste à 2,53 $\pm$ 0,03 pour le premier sel, à 2,43 $\pm$ 0,03 pour le second.

Il n'est pas étonnant de trouver un *p*H d'autant plus élevé que le sel d'argent provient d'un acide plus faible. Mais, en outre, quand cet acide est fort, le *p*H se fixe, ou presque, autour d'une valeur à peu près stable, tandis que le *p*H du mélange acétique décroît régulièrement. Il est normal qu'un milieu où se libère un acide très dissocié, nitrique, bromique, sulfurique même, garde un *p*H bas et pratiquement constant. Au contraire, en présence d'acétate, la première étape ne donne que des acides faibles, CH_3COOH et BrOH ; c'est l'oxydation de ce dernier qui fait apparaître progressivement des quantités croissantes de BrO_3H, *acide fort*.

Nous voyons donc se confirmer des propriétés établies par voie purement chimique.

B. — Variation du *p*H en fonction de la concentration en sel d'argent

Nous reprenons le processus employé au chapitre premier (B), mais en mesurant le *p*H au lieu du pouvoir oxydant résiduel. Nous consti-

tuons des mélanges dans lesquels a reste fixe tandis que b varie de zéro jusqu'aux plus grandes valeurs réalisables. A diverses époques, nous prenons les pH et nous établissons pour chaque série un réseau de courbes en fonction de b.

Voici trois exemples dans lesquels la valeur de a est la même, afin d'avoir une comparaison entre trois sels d'argent différents. L'examen des trois séries 0,0058 Br_2 + bRAg nous permet de constater les faits suivants :

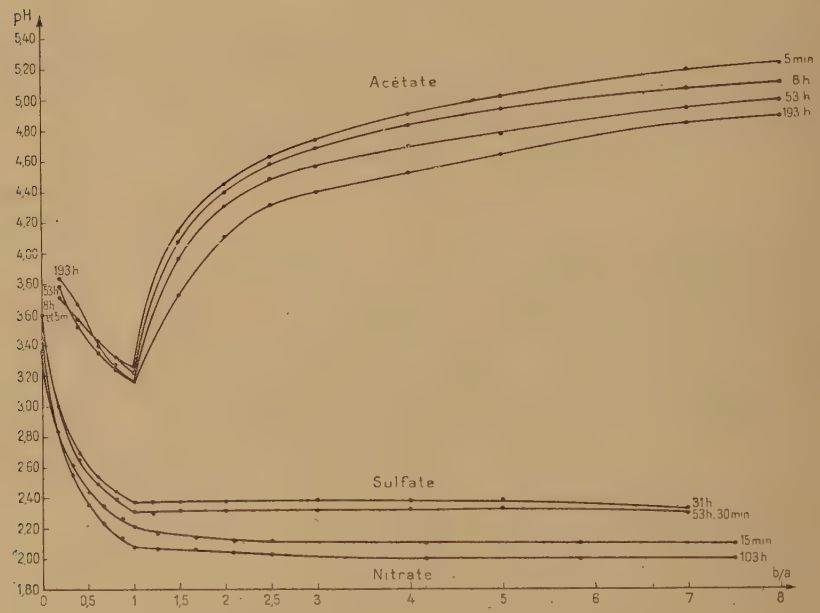

Fig. 7.

1° *Mélanges à l'acétate d'argent.* — En fonction de b, décroissance du pH pour $b < a$; croissance pour $b > a$. D'où un minimum sous la forme d'un point de rebroussement absolument frappant pour $b = a$. Cette discontinuité physique est une nouvelle preuve de la validité de l'équation de rupture [3]. Nous obtenons ainsi une *quatrième vérification de l'existence de la première étape de réaction* dans les mélanges bromo-argentiques.

2° *Mélanges au nitrate ou au sulfate d'argent.* — Pas de rebroussement, mais décroissance nette du pH jusqu'à $b = a$, puis, à partir de cette valeur, diminution presque insensible. Ce brusque changement de pente nous fournit ici encore une vérification potentiométrique de l'équation [3].

3° *Variation du pH en fonction du temps.* — Nous complétons et généralisons les résultats trouvés au début du présent chapitre : décroissance régulière du *p*H quand on fait usage de l'acétate, et *seulement pour* $b \geqslant a$, valeur à peu près stationnaire dans les autres cas, d'où un rapprochement des points figuratifs qui s'oppose à l'établissement d'un réseau complet de courbes : nous nous bornons à deux ou trois tracés.

Interprétation. — Considérons les équations :

$$Br_2 + HOH \rightleftarrows BrH + BrOH \qquad [16]$$
$$BrH + RAg \rightarrow BrAg + RH \qquad [17]$$
$$3BrOH \rightleftarrows 2BrH + BrO_3H \qquad [4]$$

qui schématisent l'ensemble des transformations opérées dans nos mélanges :

1° *A une époque déterminée*, nous obtenons la concentration maximum en ions H^+ pour $b = a$; car pour les valeurs inférieures, il se forme d'autant moins de BrOH, et aussi de RH, qu'il y a moins de RAg ; pour les valeurs supérieures, deux cas sont à considérer :

Si l'on emploie l'acétate, l'excès de ce sel apporte un excès d'ions CH_3COO^- qui fait rétrograder la concentration en ions H^+ et élève le *p*H.

Si R^- est un anion d'acidé fort, nous avons déjà reconnu que le milieu doit se stabiliser spontanément à un *p*H bas, qu'il est normal de trouver fixe à partir de $b = a$.

2° *Dans le temps*, reste seul à interpréter le cas des mélanges contenant un *excès de brome*. Le peu de variation de leur *p*H découle de leur comportement qui, nous l'avons vu au chapitre III, est analogue à celui des eaux de brome soumises à l'équilibre d'hydrolyse [16].

Application au dosage potentiométrique d'une eau de brome. — Ces propriétés permettent de déterminer les proportions exactes que l'on doit prendre d'une eau de brome donnée et d'une solution de sel d'argent pour avoir $b/a = 1$. On trace le graphique des variations de *p*H pour une prise fixe de brome dans laquelle on verse des quantités variables de liqueur argentique, calculées de manière à encadrer la valeur que le dosage volumétrique fait présumer. On observe un changement de courbure qui correspond au volume rigoureusement nécessaire.

C. — Variation du *p*H en fonction de l'acidité additionnelle

Quand on emploie le nitrate ou le sulfate d'argent, le *p*H se fixant spontanément à une valeur assez basse, ne varie donc avec le temps que d'une façon insignifiante. On sait d'autre part que l'adjonction

d'un gros excès d'acide fort, nitrique ou sulfurique, entraîne un important effet de destruction.

A priori, le cas le plus intéressant doit donc être celui des mélanges acétiques : $a\mathrm{Br_2} + b\mathrm{CH_3COOAg} + c\mathrm{CH_3COOH}$.

Des séries de ce type sont constituées de telle sorte que a et b varient, tandis que c reste pour chacune d'elles fixe et de valeur assez élevée. Nous notons le pH à différentes époques. Nous constatons que le pH est, comme il se doit, d'autant plus faible que c est plus grand. Il ne semble dépendre pratiquement ni de la concentration en brome, ni du rapport b/a. Sa décroissance avec le temps, bien qu'affaiblie, subsiste encore dans une certaine mesure, d'ailleurs réduite quand c augmente.

C'est ainsi que dans une série de huit mélanges tels que b/a reste voisin de 4 tandis que a varie entre 0,00945 et 0,00640, à une époque déterminée, le pH ne s'écarte pas de plus de 0,05 de la valeur moyenne de la série ; cependant que pour chacun d'eux la diminution dans le temps est d'environ 0,15 en 117 heures (Les limites observées pour ces pH sont 2,00 et 2,25).

Conclusion. — L'investigation par mesures de pH confirme les résultats obtenus chimiquement. Cette double étude montre que l'acidité du milieu est la principale condition du comportement de nos mélanges et de l'évolution de l'acide hypobromeux.

CHAPITRE V

FORCE DE L'ACIDE HYPOBROMEUX

I. — Historique.

L'acide hypobromeux est notoirement très faible. Les essais de détermination de sa constante de dissociation :

$$K = \frac{[BrO^-].[H^+]}{[BrOH]} \qquad [18]$$

ne sont ni très nombreux, ni très concordants.

Il faut remonter à 1909 pour trouver dans un article de Skrabal (31) trace de recherches dignes d'intérêt. Plus récemment, citons Chapin (32) qui en 1934 emploie une méthode cinétique utilisée déjà l'année précédente par Gallart (33). Ils admettent l'un et l'autre pour

la décomposition d'un acide hypohalogéneux progressivement neutralisé par un alcali l'équation cinétique :

$$-\frac{d[OX^-]}{dt} = k[HOX]^2.[OX^-]. \qquad [19]$$

Il en résulte que la vitesse de réaction est maximum quand le tiers de l'acide XOH est neutralisé ; à ce moment, on a entre la constante de dissociation K et le pH du milieu la relation :

$$\log K = -pH - \log 2. \qquad [20]$$

En conséquence, Chapin a été conduit à proposer la valeur $K = 2{,}5 . 10^{-8}$.

En 1938, Shilov et Gladchikowa (34) critiquent ce résultat et reprennent la question en procédant de la façon suivante : ils suivent les variations de pH accompagnant la titration, par une solution de soude ajoutée progressivement, de l'acide hypobromeux obtenu en distillant dans le vide une eau de brome additionnée de phosphate d'argent. Ils calculent le logarithme de la constante au moyen de la formule de Henderson-Hasselbach :

$$\log K = \log \frac{x}{A - x} - pH \qquad [21]$$

où a représente la quantité initiale de HOBr et x la quantité d'alcali ajoutée, le tout en molécules. Les résultats numériques sont des plus homogènes et les incitent à adopter pour la moyenne de cinq expériences à 20° : $K = 2{,}06 . 10^{-9}$.

La même année, A. et R. Skrabal (35), à la suite d'observations cinétiques, préconisent une valeur nettement plus faible : $2 . 10^{-11}$.

En 1939, sans avoir eu connaissance des travaux précédents, Kiese et Hastings (36) sont amenés à l'occasion d'autres recherches à mesurer la même constante. Ils procèdent d'une manière analogue à celle de Shilov, fabriquant l'acide hypobromeux par action du brome en solution aqueuse sur l'oxyde mercurique. Ils en signalent le peu de stabilité et donnent comme résultat moyen de leurs expériences la valeur :

$$K = 1{,}0 . 10^{-9}$$

ou, en expression logarithmique :

$$pK = 9{,}0 \pm 0{,}06.$$

Il y a donc un accord satisfaisant, en ce qui concerne l'exposant — 9, avec la valeur due à Shilov. Notons que la température est ici nettement plus basse, 5° seulement.

Skrabal a dû ignorer cette détermination, car sans y faire allusion il publie en 1942 une critique serrée (37) des travaux de Shilov. Il

interprète l'évolution complexe des lessives alcalines de chlore, brome, iode par une loi cinétique très compliquée où intervient la constante de dissociation de XOH. Pour BrOH, il prétend que, même en acceptant les données expérimentales de Shilov, le résultat devrait être du même ordre de grandeur que celui qu'il préconisait en 1938. Le reproche le plus grave qu'il lui adresse est de ne pas être protégé contre l'évolution de l'acide hypobromeux et d'ignorer quelles pourraient en être les conséquences exactes.

L'année suivante, Skrabal (38) revient sur le même problème ; mais cette fois son attention se porte surtout sur l'acide hypoiodeux. Il trouve pour sa constante de dissociation une valeur incompatible avec celle que Fürth (39) avait annoncée en 1922. Nous avons récemment, de notre côté, participé à un travail (40) dans lequel nous avons mis au point une nouvelle méthode de mesure, plus précise que celle de Fürth, qui contredit celle de Skrabal. Les résultats ainsi acquis nous ont incité à l'étendre au brome.

Quand nous avons publié les chiffres provenant d'un essai préliminaire (41), nous ne pouvions avoir à ce moment-là connaissance d'une détermination simultanée et indépendante de la nôtre, due à L. Farkas et M. Lewin (42). Ces auteurs s'intéressent à l'étude cinétique de la décomposition des hypohalogénites en solution et décrivent leur méthode dans les termes suivants :

« A une solution d'hypochlorite, prise à un pH à peu près égal à « son pK, on ajoute rapidement la quantité équivalente de bromure, « et on mesure avec précision la variation de pH, au moyen d'une « électrode de verre. Puisque l'addition du bromure entraîne la « conversion totale de l'hypochlorite en hypobromite (43), le ΔpH « observé est, selon la formule de Henderson-Hasselbach, très « approximativement égal au ΔpK existant entre les acides hypo- « chloreux et hypobromeux. »

Les résultats obtenus semblent bien uniformes et les auteurs adoptent : $\Delta p\mathrm{K} = 1{,}27$ (à 19°). En partant de la valeur $p\mathrm{K} = 7{,}43$ pour ClOH, trouvée de façon concordante par Shilov et Gladchikowa (34), Ingham et Morrison (44), Hagisawa (45), Skrabal et Berger (46), ils obtiennent pour l'acide hypobromeux $p\mathrm{K} = 8{,}70$, d'où $\mathrm{K} = 2 \cdot 10^{-9}$.

En résumé, depuis 1938, quatre fois à notre connaissance, y compris notre propre travail (41), une valeur de l'ordre de 10^{-9} a été trouvée pour la constante de dissociation de BrOH, en contradiction évidente avec les assertions de Skrabal.

Nous allons rendre compte des expériences que nous avons reprises récemment en variant nos méthodes et nous allons discuter les résultats obtenus.

II. — Déterminations expérimentales.

Les méthodes que nous allons exposer se rapprochent de celles de Shilov (34) et de Kiese et Hastings (36). L'essentiel de leurs expériences consiste, pendant que s'effectue la neutralisation :

$$BrOH + NaOH \rightarrow BrONa + H_2O \qquad [22]$$

à suivre la variation du *p*H du milieu en fonction du volume de liqueur alcaline versé. Shilov dit explicitement qu'il utilisait un échantillon *unique* d'acide hypobromeux dans lequel l'affusion de soude se faisait progressivement. Probablement Kiese et Hastings ont procédé de façon analogue.

A. — Première méthode : *Brome, sulfate d'argent et baryte.*

Principe. — D'abord, au moyen du dosage potentiométrique indiqué au chapitre V (Application), nous recherchons les proportions d'un mélange répondant exactement aux conditions de l'équation (3), c'est-à-dire *une molécule de brome pour un équivalent de sel d'argent*. Le sel utilisé est le sulfate d'argent. Une fois le mélange fait, nous avons en présence dans la phase liquide des quantités équivalentes d'acide fort (SO_4H_2) et faible (BrOH). Ainsi, l'acide hypobromeux n'est pas obtenu à l'état pur, et cela peut nous être reproché ; mais nous avouons que l'instabilité de cet acide nous laisse des doutes sur la pureté des solutions que les autres auteurs disent avoir préparées.

En tous cas, nous effectuons alors un nouveau dosage potentiométrique, celui de notre mélange de deux acides par une liqueur titrée de *baryte*. Le choix de cette base et du sulfate d'argent présente l'avantage de permettre la précipitation du sulfate de baryum qui, étant insoluble, n'a pratiquement pas d'action sur le *p*H du liquide.

La courbe de neutralisation, indiquant les valeurs du *p*H en fonction du volume de baryte, a la forme classique que donne le dosage d'un mélange de deux acides de force inégale : un premier point d'inflexion, à tangente verticale ou tout au moins de forte pente, est obtenu après affusion de la quantité de baryte nécessaire pour neutraliser l'acide sulfurique présent. Après affusion d'un nouveau volume de solution barytique, égal en principe au précédent, nous observons un second point d'inflexion, moins marqué que le premier.

En résumé, les trois étapes de l'opération sont représentées par les équations :

$$2Br_2 + 2HOH + SO_4Ag_2 \rightarrow 2BrAg + 2BrOH + SO_4H_2. \qquad [23]$$

$$SO_4H_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow SO_4Ba + H_2O. \qquad [24]$$

$$2BrOH + Ba(OH)_2 \rightarrow (BrO)_2Ba + 2H_2O. \qquad [25]$$

Calculs théoriques. — Soient t, t_1 et t' les normalités respectives des solutions de brome, de sulfate d'argent et de baryte (remarquons que $t = 2a$). Soit v le volume de la prise de brome. Le volume de sulfate d'argent à utiliser est théoriquement $v_1 = \frac{vt}{2t_1}$; on précise sa valeur exacte par titrage potentiométrique. Le volume de baryte requis pour la neutralisation totale des deux acides est $v' = \frac{vt}{t'}$. Pour neutraliser l'acide sulfurique seul, il faut verser $v'/2$.

Appliquons à BrOH la formule de Henderson-Hasselbach considérée sous un nouvel aspect, équivalent bien entendu à la forme [21] :

$$\log K = \log \frac{[\text{sel}]}{[\text{acide}]} - p\text{H}. \qquad [26]$$

Au moment où les concentrations en sel et en acide sont égales, nous avons : $p\text{H} = p\text{K}$, ce qui permet de calculer K. En principe, cela se produit quand le volume de baryte versé atteint $3v'/4$.

Nous pouvons aussi, en utilisant la même relation sous la forme [21], calculer log K pour chaque point figuratif (sauf aberrance flagrante). Si la série des valeurs obtenues offre une constance suffisamment approchée, nous pourrons considérer comme acceptable la moyenne de ces résultats.

Processus expérimental. — Nous avons renoncé, bien qu'il paraisse plus simple, au procédé employé par Shilov et probablement aussi par Kiese et Hastings. Il consisterait ici à prendre une fois pour toutes un volume v d'eau de brome ; on y verserait d'abord le volume v_1 de sulfate d'argent, puis l'ensemble serait additionné de baryte par petits volumes successifs.

Nous préférons travailler sur des échantillons identiques, mais distincts et préparés extemporanément, du mélange brome-sel d'argent, additionnés juste avant la mesure, de quantités décroissantes d'eau et de quantités croissantes de baryte, de manière à conserver un volume total constant.

On obtient ainsi des courbes qui mettent en évidence les deux étapes de neutralisation par des inflexions bien accusées ; en faisant usage de l'autre technique, la deuxième inflexion devient très imprécise et le pH final est plus bas. En effet, avec l'échantillon unique, l'affusion complète de baryte n'est réalisée qu'au bout d'un temps assez long, nécessaire pour effectuer toutes les lectures. *A priori* il semble douteux que l'hypobromite de baryum formé soit assez stable pour résister à cette attente. Des mesures montrent que dans ces conditions la diminution du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux *en milieu alcalin* est sensible : 10 o/o en moyenne de la valeur initiale, au bout de 30 à 40 minutes, alors qu'après 5 minutes elle est absolument insignifiante. Il ne semble pas que l'on puisse

incriminer une transformation de BrOH en BrO_3H, ni même en BrO_2H, entre la fin de la réaction [23] et l'affusion de la baryte ; car pour de faibles valeurs de b/a (ici égal à 1) l'évolution des mélanges bromo-argentiques est très lente. En somme nous nous trouvons à l'abri des critiques que Skrabal (37) croyait pouvoir adresser à Shilov.

Nous avons par ailleurs pris le maximum de précautions expérimentales : emploi d'eau soigneusement bidistillée ; conservation des réactifs à l'abri du gaz carbonique de l'air ; manipulations aussi rapides que possible ; dosages de contrôle effectués au cours même des expériences ; vérification minutieuse avant et après chaque essai, de l'étalonnage du *p*Hmètre dans la zone de *p*H où doit se trouver le *p*K cherché.

Résultats. — Pratiquement, nous observons les deux points d'inflexion pour deux volumes *expérimentaux* de baryte V et V'. Si $V' = 2V$, le *p*K cherché est égal au *p*H ordonnée du point de la courbe qui correspond au volume V'' tel que $V'' = 1/2\ (V + V')$. Dans le cas où malgré tout il y a une petite perte de brome (inconvénient le plus difficile à éviter), on a $V' < 2V$. Si l'écart est assez faible, on peut encore tirer parti de la courbe en encadrant la valeur V'' cherchée entre les deux limites 1,5V et 0,75V', à condition qu'elles soient assez rapprochées pour qu'il n'en résulte qu'une incertitude compatible avec la précision expérimentale.

Le tableau suivant résume les résultats de six expériences. Tous les volumes sont exprimés en centimètres cubes ; celui des prises de brome est uniformément de $v = 10\ cm^3$.

Tableau III. — *Résultats de la première méthode.*

N°	Eau de Br	SO_4Ag_2		Eau de baryte					*p*K
	Titre t	Titre t_1	v_1	Titre t'	v'	V	V'	V''	
I	0,0300	0,0330	4,55	0,0278	10,70	5,30	10,60	7,95	8,90
II	0,0228	0,0330	3,45	0,0275	8,30	4,20	8,45	6,30	8,95
III	0,0196	0,0238	4,12	0,0182	10,75	5,30	10,70	8,00	8,75
IV	0,0146	0,0184	3,95	0,0144	10,12	5,00	10,30	7,60	8,85
V	0,0099	0,0184	2,70	0,0091	10,90	5,45	10,75	8,10	8,72
VI	0,00785	0,00732	5,35	0,00708	11,10	5,50	11,60	8,50	8,83

Température : 17° 5

Les courbes correspondantes montrent que le premier point d'inflexion se place entre *p*H 6,20 et *p*H 6,30, le deuxième entre *p*H 10,10 et *p*H 10,40. Nous donnons, à titre d'exemple, celle qui rend compte de l'expérience III.

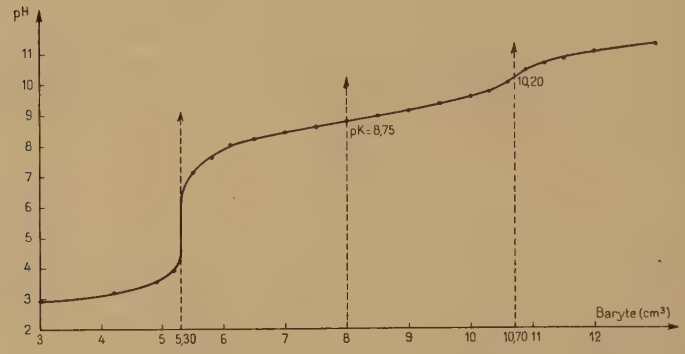

Fig. 8.

La partie médiane de chaque courbe, quasi-rectiligne, se prête à l'application de la formule [21] qui peut, pour plus de commodité, s'écrire :

$$pK = pH + \log \frac{A - x}{x}. \qquad [27]$$

La quantité $\frac{A - x}{x}$ peut s'exprimer aisément sous la forme d'un rapport de volumes de baryte : de la valeur V'' à laquelle on fait correspondre le *p*K, on titre : $A = 2V''/3$, volume à partir duquel on fait commencer la neutralisation de BrOH, et qui est aussi celui que réclame précisément cette neutralisation. Si, pour un essai déterminé, on verse un volume A', on peut écrire :

$$x = A' - A ; \qquad \text{d'où :} \qquad A - x = 2A - A'.$$

Le tableau suivant donne pour l'expérience III le détail de ce calcul :

TABLEAU IV. — *Expérience III.*

A	A′	x	A − x	$\log \frac{A-x}{x}$	pH	pK
5,35	6,10	0,75	4,60	0,79	7,99	8,78
	6,50	1,15	4,20	0,56	8,21	8,77
	7,00	1,65	3,70	0,35	8,39	8,74
	7,50	2,15	3,20	0,17	8,58	8,75
	8,00	2,65	2,70	0,01	8,77	8,78
	8,50	3,15	2,20	$\bar{1}$,84	8,92	8,76
	9,00	3,65	1,70	$\bar{1}$,67	9,10	8,77
	9,50	4,15	1,20	$\bar{1}$,46	9,35	8,81
	10,00	4,65	0,70	$\bar{1}$,18	9,62	8,80
					Moyenne :	8,77

Les six essais donnent ainsi pour pK les valeurs respectives : 8,89 ; 8,95 ; 8,77 ; 8,82 ; 8,77 ; 8,78. Si nous comparons ces résultats à ceux du tableau III, nous voyons que leur accord est satisfaisant. En retenant pour valeur moyenne pK = 8,83, nous aboutissons à :

$$K = 1{,}5 \cdot 10^{-9} \quad \text{(à 17°5 environ).}$$

B. — SECONDE MÉTHODE : ***Brome et baryte.***

L'emploi du sulfate d'argent, bien qu'il fixe avec précision une des étapes de transformation, ne paraît pas indispensable. Il semble même qu'il occasionne une perte de temps et que l'on puisse gagner en rapidité de manipulation si l'on utilise la baryte seule. Dans ce cas, la rupture de l'équilibre d'hydrolyse et la première neutralisation sont réalisées ensemble selon la réaction :

$$2Br_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Br_2Ba + 2BrOH. \qquad [28]$$

Puis intervient plus tard la deuxième neutralisation :

$$2BrOH + Ba(OH)_2 \rightarrow (BrO)_2Ba + 2H_2O. \qquad [25]$$

Expérimentalement se présentent les deux techniques déjà envisagées :

a) Echantillons séparés pour chaque essai de baryte, ce qui implique autant de prélèvements de brome, espacés dans le temps et par suite exposés à une certaine baisse de titre.

b) Echantillon unique d'eau de brome, avec affusion progressive de l'eau de baryte.

Résultats. — Les courbes, obtenues par le premier procédé, possèdent les deux points d'inflexion attendus et la conservation du pouvoir oxydant en milieu alcalin est en général satisfaisante si les manipulations sont très rapides ; tandis que le second procédé entraîne une dégradation considérable du pouvoir oxydant ; de plus la deuxième inflexion s'estompe complètement. Nous avons réalisé cinq expériences résumées dans le tableau suivant. Les notations sont les mêmes qu'au tableau IV : les prises de brome restent de 10 cm^3.

Tableau V. — *Résultats de la deuxième méthode.*

N°	Eau de Br	Eau de baryte					*p*K
	Titre t	Titre t'	v'	V	V′	V″	
VII	0,0198	0,0217	9,15	4,60	9,40	7,00	8,76
VIII	0,0182	0,0185	9,85	5,05	10,20	7,60	8,73
IX	0,0150	0,0151	10,00	5,05	10,20	7,60	8,75
X	0,0131	0,0154	8,52	4,40	8,90	6,65	8,87
XI	0,0110	0,0107	10,30	5,20	10,70	7,90	8,79

Température : 15° 5

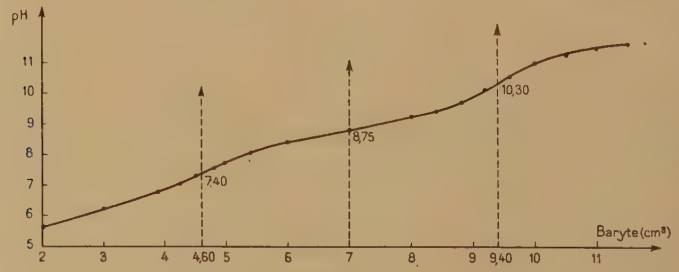

Fig. 9.

Les courbes, dont nous donnons ici un exemple (expérience VII), ont un tracé un peu moins net que lorsque l'on emploie le sulfate d'argent. C'est surtout la première inflexion qui est moins accusée, mais elle se produit régulièrement vers *p*H 7.45 ; la deuxième s'observe à peu près pour la même valeur que dans la première méthode.

La formule [27] se prête ici aussi au calcul du *p*K le long de la partie centrale des courbes. Les notations et la conduite des calculs

restent les mêmes. Les cinq expériences ci-dessus fournissent ainsi les valeurs de pK : 8,78 ; 8,74 ; 8,80 ; 8,88 ; 8,82.

Tout compte fait, nous sommes amené à conserver la valeur moyenne : 8,70, qui donne pour la constante :

$$K = 1{,}6 . 10^{-9} \quad \text{(à } 15^{0}5 \text{ environ)}.$$

C. — *Autres procédés.*

Nous avons constaté au paragraphe (A) du présent chapitre que notre dosage par la baryte était en somme celui d'un mélange de deux acides de force différente.

Or il nous est arrivé dans d'autres cas de rencontrer l'acide hypobromeux dissous en quantité dosable, à côté d'autres acides plus forts. Nous avons pensé que la courbe de neutralisation de ces solutions pourrait servir à la détermination du pK de BrOH.

Premier cas : *Acide bromique et acide hypobromeux.*

Principe. — A première vue, l'action directe d'une eau de brome sur l'hydroxyde d'argent semble devoir donner de l'acide hypobromeux selon l'équation :

$$Br_2 + AgOH \rightarrow BrAg + BrOH. \qquad [29]$$

Or pour avoir une réaction assez énergique et assez accélérée, il faut utiliser des eaux de brome relativement concentrées (0,25 N à 0,35 N) et un excès important d'hydroxyde d'argent. Après disparition du brome, puis filtration, nous obtenons une liqueur limpide dont le pouvoir oxydant en milieu acide dépasse très sensiblement le pouvoir oxydant en milieu alcalin. Nous sommes amené à penser que, dans le milieu réactionnel concentré et peu homogène, certaines molécules de BrOH, en présence d'un gros excès d'AgOH, peuvent aisément subir une transformation en BrO_3H, que l'on peut écrire ioniquement :

$$3BrO^- + 2Ag^+ \rightarrow 2BrAg + BrO_3^-. \qquad [30]$$

Mais nous savons déjà que l'acide bromique est un acide fort, plus encore que l'acide sulfurique. Il est donc logique d'attendre une courbe de neutralisation intéressante, malgré quelques inconvénients prévisibles :

1° Nous ne bénéficions pas ici de l'insolubilité du sel de baryum.

2° L'obtention d'une liqueur absolument privée d'argent est difficile et l'on risque, en cherchant à l'éliminer complètement, de tomber au contraire sur un excès de brome. En outre, la présence simultanée des deux acides hypobromeux et bromhydrique à partir du moment

où les ions Br^- ne précipitent plus, entraîne un dégagement de brome :

$$BrOH + BrH \rightleftarrows Br_2 + H_2O. \qquad [31]$$

Nous assistons à la régression de l'équilibre d'hydrolyse.

Toutefois l'excès de brome, quelle que soit son origine, ne doit pas être très gênant, car en présence de la baryte, il doit donner selon la réaction [28] une quantité supplémentaire d'acide hypobromeux qui est tout simplement englobé dans le dosage de celui qui existait déjà.

3° Si nous tolérons au contraire un excès d'argent, il est à prévoir que la consommation de baryte sera diminuée. L'expérience montre qu'il en est bien ainsi, mais que la méthode reste applicable malgré cette présence.

Calculs théoriques. — Restons dans l'hypothèse où il n'y a pas un surplus d'ions Ag^+. Soient v le volume de la prise de mélange, t_2 la normalité de BrO_3H et t'_2 celle de BrOH, calculables d'après les deux pouvoirs oxydants dosés selon nos procédés habituels. Les volumes théoriques respectifs de baryte de normalité t', requis par les deux neutralisations successives, sont :

$$v_2 = \frac{vt_2}{t'} \qquad \text{et} \qquad v'_2 = \frac{vt'_2}{t'}.$$

En principe, le volume correspondant au pK de BrOH est la somme :

$$v''_2 = v_2 + 1/2v'_2.$$

Résultats. — Ici encore, il nous arrive de constater un certain écart entre les volumes calculés et les volumes réellement versés que nous appelons respectivement pour chaque acide V et V'. Le point de la courbe qui correspond expérimentalement au pK de BrOH a pour abscisse :

$$V'' = V + V'/2.$$

D'autre part, il semble ici à peu près indifférent d'employer, soit un échantillon unique, soit des échantillons successifs, car les deux acides, au moment de la prise, coexistent déjà en quantités notables et vraisemblablement voisines d'un état d'équilibre ; si donc des ions BrO^- tendent à se transformer en ions BrO_3^-, cette réaction ne peut être que très lente et de peu d'effet.

Le tableau suivant résume quelques résultats.

TABLEAU VI. — *Mélanges* $BrO_3H + BrOH$. *Résultats.*

N°	Mélange		Eau de baryte							pK
	Titre t_2	Titre t'_2	Titre t'	v_2	v'_2	v''_2	V	V′	V″	
XII	0,0057	0,0287	0,0370	1,54	7,76	5,42	1,65	7,65	5,47	8,78
XIII	0,0059	0,0268	0,0370	1,60	7,30	5,25	1,70	7,80	5,60	8,71
XIV	0,0074	0,0181	0,0278	2,66	6,52	5,92	2,60	6,50	5,85	8,80
XV	0,0074	0,0181	0,0278	2,66	6,52	5,92	2,60	6,65	5,90	8,80
XVI	0,0056	0,0140	0,0278	2,02	5,04	4,59	2,00	5,10	4,55	8,82
XVII	0,0028	0,0110	0,0278	1,05	3,07	3,04	1,05	3,95	3,02	8,80
XVIII	0,0055	0,0063	0,0181	6,85	7,80	10,75	6,90	7,90	10,85	8,81

Température : 21°

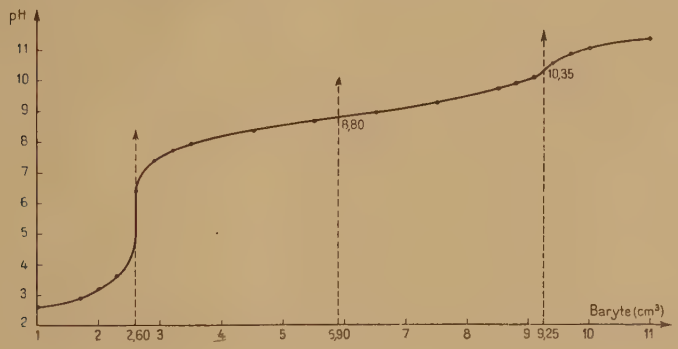

Fig. 10.

Les courbes, dont nous donnons un exemple (expérience XV), présentent une première inflexion très marquée pour un *p*H en général un peu inférieur à 6 ; l'autre, de *p*H 10,15 à *p*H 10,35 à peu près comme précédemment. Nous avons vérifié que la formule de Henderson continue à s'appliquer. Elle nous fournit les résultats suivants pour nos sept essais, respectivement : 8,80 ; 8,71 ; 8,78 ; 8,83 ; 8,82 ; 8,84 ; 8,83.

La concordance de toutes ces valeurs est bonne. Nous gardons *p*K 8,80 et pour la constante :

$$K = 1{,}6 \cdot 10^{-9} \qquad \text{(à 21° environ)}.$$

Second cas : *Acide acétique et acide hypobromeux.*

Principe. — D'après l'équation de rupture [3], un mélange

$$a\mathrm{Br_2} + a\mathrm{CH_3COOAg} \qquad (b = a, \quad \text{ou} \quad b/a = 1)$$

renferme, aussitôt après sa préparation, un mélange équimoléculaire d'acides acétique et hypobromeux : $a\mathrm{CH_3COOH} + a\mathrm{BrOH}$. En outre, il ne subsiste plus *en principe* de sel d'argent dissous. L'évolution d'une telle solution étant très lente, sa composition doit rester pratiquement constante pendant un temps suffisant pour en effectuer le dosage potentiométrique par la baryte, comme nous l'avons fait dans les cas précédents.

En fait, en raison de légères erreurs difficilement évitables commises dans la confection du mélange, il peut ne pas y avoir égalité absolue entre les molarités du brome et du sel d'argent. Pour les raisons invoquées à propos du procédé précédent, aucun inconvénient sérieux n'en résulte. Mais le processus par prises séparées est ici préférable, car, dès que nous apportons de la baryte, nous sommes exposé à voir s'accélérer l'évolution de l'hypobromite de baryum vers le bromate. Les essais sur échantillon unique ont en effet donné des mécomptes.

Calculs théoriques. — Le principe de ces calculs est le même que précédemment, mais du fait même de la teneur imposée aux mélanges on doit avoir égalité des titres t_2 de l'acide acétique, et t'_2 de l'acide hypobromeux. Par suite, les volumes d'eau de baryte de normalité t' correspondant aux deux neutralisations sont théoriquement égaux ; pour une prise de volume v, on doit avoir :

$$v_2 = v'_2 = \frac{vt_2}{t'} = \frac{vt'_2}{t'} \qquad \text{et} \qquad v''_2 = 3v_2/2.$$

Résultats. — Expérimentalement, au lieu de v_2 et v'_2, nous devons employer les volumes V et V′ qui peuvent en différer un peu, et le volume à verser pour arriver au pK de BrOH est en réalité :

$$\mathrm{V''} = \mathrm{V} + \mathrm{V'}/2.$$

Le tableau VII résume, pour des prises uniformes de 10 cm³, et dans la forme déjà vue, cinq expériences.

TABLEAU VII. — *Mélanges* $CH_3COOH + BrOH$. *Résultats.*

N°	Mélange	Eau de baryte						*p*K
	Titre $t_2 = t_2'$	Titre t	$v_2 = v_2'$	v_2''	V	V′	V″	
XIX	0,0181	0,0222	8,20	12,30	8,30	8,10	12,35	8,90
XX	0,0150	0,0222	6,75	10,14	6,90	6,40	10,10	8,72
XXI	0,0133	0,0222	6,00	9,00	6,20	5,80	9,10	8,77
XXII	0,0103	0,0108	9,53	14,30	9,60	9,70	14,45	8,89
XXIII	0,0083	0,0108	7,65	11,50	7,70	7,80	11,60	8,83
					Température : 18°5			

Les courbes présentent bien les inflexions attendues, pour des valeurs de *p*H analogues à celles que nous avons jusqu'à présent trouvées. Nous en donnons un exemple (expérience XXI).

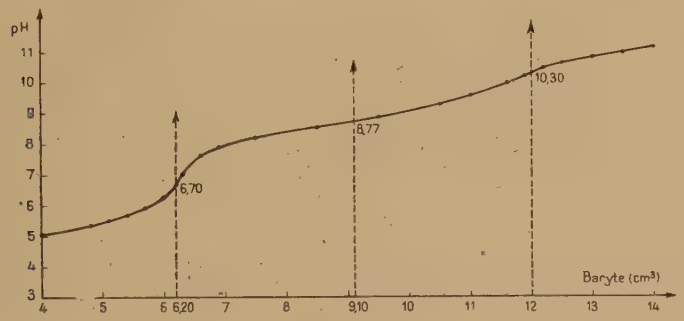

Fig. 11.

Les calculs fondés sur la formule de Henderson nous fournissent les chiffres suivants : 8,92 ; 8,72 ; 8,79 ; 8,86 ; 8,83. Nous aboutissons à la valeur moyenne : $pK = 8,82$. D'où :

$$K = 1,5 . 10^{-9} \qquad \text{(à 18°5 environ)}.$$

D. — DISCUSSION

Par quatre voies différentes, nous obtenons quatre valeurs très voisines pour le *p*K de l'acide hypobromeux.

Les deux derniers procédés pourraient être l'objet de certaines criti-

ques. Pour y parer, nous avons vérifié, selon la méthode déjà publiée (7), que les mélanges d'acide bromique et hypobromeux ne renfermaient pas d'acide bromeux. Il en est de même des mélanges acétiques qui en outre se montrent exempts même d'acide bromique. Les résultats fournis par ces deux procédés cadrent d'ailleurs assez bien avec ceux des deux précédentes méthodes pour que nous les considérions comme de bonnes confirmations.

D'une façon générale, les imprécisions sur la détermination du pK de BrOH peuvent provenir de trois causes :

1° Erreurs sur le titre des réactifs mis en œuvre.
2° Erreurs sur les quantités employées.
3° Erreurs provenant du pHmètre.

Les deux premières sortes d'erreurs affectent en somme l'abscisse du point figuratif; la troisième influe sur l'ordonnée. A ce titre, rappelons que nous avons signalé plus haut les qualités et les défauts de nos appareils. Nous pensons, tout compte fait, pouvoir leur faire largement confiance dans la limite d'une imprécision possible de 0,05 unité pH.

Dans nos graphiques, deux échelles d'abscisses ont été utilisées, selon le développement des courbes dans le sens horizontal : soit 2 cm., soit 1 cm. pour 1 cm³ d'eau de baryte. L'influence des erreurs dues aux concentrations des réactifs est minimisée par l'adoption des volumes expérimentaux, et non de volumes théoriques, et par le fait que ces chiffres ne servent qu'à des encadrements graphiques, sans entrer dans des calculs. La plus grande difficulté est la localisation des points d'inflexion sur le tracé. Dans la partie bien tamponnée de nos courbes, où nous trouvons le pK, la pente correspond à une variation de 2 à 4 dixièmes de pH pour une différence de volume de 1 cm³ de solution barytique. Les causes précédentes nous ont paru occasionner une erreur maximum de $\pm$ 0,2 cm³ sur l'abscisse du point adopté. L'incertitude, en ce qui concerne l'ordonnée, serait donc au plus de $\pm$ 0,4 $\times$ 0,2 = $\pm$ 0,08 unité pH.

Or les limites extrêmes consignées dans nos tableaux d'expériences sont 8,71 et 8,90 (en exceptant une valeur 8,95 rencontrée une seule fois). Il nous semble que la moyenne calculée 8,80 s'insère convenablement dans l'intervalle expérimental constaté et s'accorde suffisamment avec la précision calculée. Nous proposons donc de conserver les nombres suivants :

$$pK = 8{,}8 \pm 0{,}1$$
$$K = (1{,}6 \pm 0{,}4).10^{-9}$$

dans un intervalle de température allant de 15° à 22°.

Soulignons surtout que nous obtenons *l'exposant* -9, et que le coefficient de cette puissance de 10 est voisin de ceux qu'ont trouvés la plupart des chercheurs qui nous ont précédé.

E. — Conclusion

Tableau VIII. — *Récapitulation des déterminations récentes.*

Année	Auteurs	*p*K	K.10⁹	Tempér.
1934	Shilov et Gladchikowa . .		2,06	20°
1934	A. et R. Skrabal		0,02	25°
1939	Kiese et Hastings. . . .	9,0 ± 0,06	1,0	5°
1950	Farkas et Lewin	8,70	2	(?)
1951	Sourisseau	8,8 ± 0,1	1,6 ± 0,4	19° ± 3°

La concordance de quatre résultats sur cinq paraît mettre hors de cause celui de Skrabal, rendu douteux *a priori* par le peu de clarté de la méthode suivie.

Nous avons déjà exprimé nos appréhensions sur la stabilité de l'acide hypobromeux préparé par Shilov ou par Kiese et Hastings. La valeur donnée par Shilov, $2{,}06.10^{-9}$, est une moyenne, ce qui explique ses deux décimales ; mais il eût été souhaitable de les voir discuter.

La présentation de Kiese et Hastings est plus satisfaisante. Ils admettent une précision supérieure à la nôtre, mais vraisemblable, et en tout cas bien explicitée : $9{,}0 \pm 0{,}06$. La différence avec d'autres résultats peut fort bien, répétons-le, ne provenir que de la température nettement basse de leurs expériences : 5°, alors que les autres déterminations restent dans les environs de 20°, sauf peut-être celles de Farkas et Lewin, pour lesquelles aucune indication de température n'est fournie.

Mais il convient de reconnaître que ce dernier travail a été effectué avec un soin méticuleux, mis au service d'un procédé original et justifié. On peut cependant lui reprocher une certaine complication expérimentale et accuser la mesure de la constante de n'être que relative. Enfin le degré de précision n'est ni indiqué, ni discuté.

Malgré ces critiques, nous nous plaisons à constater que, si l'on excepte Skrabal, les résultats de nos prédécesseurs et les nôtres forment un ensemble cohérent et qu'ils trouvent dans cette discussion une sérieuse confirmation mutuelle.

Nous pensons pouvoir estimer que désormais la question de la force de l'acide hypobromeux est définitivement tranchée.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'ÉVOLUTION DE L'ACIDE HYPOBROMEUX

Historique

L'instabilité de l'acide hypobromeux étant facile à remarquer, de bonne heure le problème de son évolution a attiré l'attention ; longtemps cette étude s'est bornée non pas à l'acide lui-même, mais aux hypobromites alcalins en milieu basique. Dans une de ses publications, Skrabal (47) résume l'histoire des premiers travaux d'ensemble sur les trois acides ClOH, BrOH, IOH.

Il y a une cinquantaine d'années, Foerster, avec la collaboration de Jorre (48 et 49), traduit la transformation des dérivés oxygénés du chlore par la réaction :

$$2XOH + XO^- \rightarrow 2X^- + 2H^+ + XO_3^- \qquad [32]$$

étendue plus tard à tous les halogènes ; et il assigne à ce phénomène la loi cinétique qu'exprime l'équation déjà rencontrée :

$$-\frac{d[OX^-]}{dt} = k[HOX]^2[OX^-]. \qquad [19]$$

L'extension au brome est due principalement à Kretzschmar (50) et à Bray et Connolly (51 et 52). A la même époque que ces derniers (1911), Skrabal qui a déjà publié quelques travaux (31 et 47) sur ce sujet, applique sans hésiter les relations de Foerster à l'iode (53) et y revient en 1915 (54). A partir de 1926, se dégage des articles de Skrabal une doctrine de la question, malheureusement bien compliquée. Il cherche à faire entrer en ligne de compte *tous les corps* qui existent ou peuvent exister dans les solutions étudiées, et entre ces corps il écrit de multiples équations de réactions, parmi lesquelles il distingue des « bruttoreactionen », présentant une importance particulière.

En Amérique, paraissent à partir de 1933 d'autres publications qui ne sont pas sans critiquer Skrabal. Liebhafsky et Makower (56), après avoir admis l'application au brome de l'équation [32], constatent la grande complexité à laquelle ils se heurtent et finalement se montrent très réticents. En 1934, concurremment avec Jones et Baeckström (57), ils reviennent sur la question (58), sans conclure de façon

précise. L'année suivante, Prutton et Marron (59), font preuve d'une égale prudence : ils pensent avoir observé que l'ordre de réaction *dépend du* p*H*, et qu'il peut être 2 ou 3, mais ils paraissent se méfier beaucoup des données numériques qu'ils empruntent à d'autres auteurs et n'osent prendre une position nettement affirmée.

Cependant Skrabal, manifestant au contraire une grande assurance, multiplie les publications. En 1934, il donne (60) le schéma des calculs découlant de ses « bruttoreactionen ». Deux ans après, il parle d'un « échange de lois » (61), rejoignant ainsi Liebhafsky et Makower qui doutaient de l'unicité du phénomène. Cette opinion se précise en 1937 dans un travail où il envisage (62) l'existence de « deux actes » dans la réaction, point de vue développé dans plusieurs articles parus ensuite (35, 63, 64). En 1942 un dernier article déjà cité (37) fait une sorte de synthèse de ces recherches. La conclusion de Skrabal est qu'il existe une seule loi cinétique pour rendre compte de la totalité du phénomène; la traduction en est une expression mathématique dont les termes, suivant le degré d'évolution du mélange réactionnel, ont une importance relative changeante, ce qui permet, selon le cas, de négliger tantôt certains, tantôt d'autres. Il semble apparaître ainsi des lois successives, correspondant à des étapes de réaction, le passage de l'une à l'autre se faisant toutefois de façon continue.

Pour faire le point de ce demi-siècle de recherches, nous nous permettrons de porter le jugement suivant :

1° Selon les auteurs, les conclusions manquent, soit de netteté, soit de simplicité.

2° Toutes ces études de cinétique portent sur des solutions *alcalines*. Aucune ne semble avoir voulu essayer un milieu acide, alors que, selon notre propre technique, l'élimination possible des ions X^- par des ions Ag^+ serait de nature à simplifier très sensiblement le problème.

3° Il ne semble pas que les différents chercheurs aient travaillé dans l'esprit des conceptions les plus modernes du mécanisme de la réaction chimique.

La voie avait pourtant été ouverte par Van't Hoff (65) dès 1898; mais il faut attendre trente ans pour que paraissent les ouvrages des Américains Tolmann (66) et Kassel (67), de l'Anglais Hinshelwood (68), du Russe Semenoff (69).

En France, c'est sans doute Letort qui a le plus contribué à répandre ces idées nouvelles. Voici, résumé d'après l'un de ses ouvrages (9), l'essentiel de la question.

La définition primitive de l'*ordre d'une réaction* est due à Van't Hoff et date de 1884. Considérant une réaction dont l'équation stœchiométrique est :

$$mA + nB + \ldots = \ldots$$

et la vitesse :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]^m[B]^n \ldots$$

il avait défini l'ordre comme étant la somme : $m + n + \ldots$ qui est en principe un nombre entier.

Cette règle, malgré son mérite, s'est révélée insuffisante. Désormais, on écrit :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]^p[B]^q \ldots$$

L'ordre, dans le sens nouveau du terme, est égal à : $p + q + \ldots$

Il importe de remarquer que ces exposants ne sont ni égaux aux coefficients m, n, $\ldots$ ni forcément en relation simple avec eux ; que l'ordre obtenu *résulte de mesures expérimentales*, sans que p, q, $\ldots$ soient explicitement connus un par un ; qu'il peut enfin être aussi bien fractionnaire qu'entier.

La *molécularité*, qui rappelle l'ordre vu sous son ancien aspect, représente le nombre de molécules qui entrent dans le mécanisme de la réaction. Sa valeur risque donc d'être assez subjective et de dépendre d'hypothèses formées pour expliquer les phénomènes, alors que l'*ordre* s'impose par la puissance du *fait expérimental pur*.

Letort a apporté à ce sujet une très importante contribution et aussi une heureuse critique (70 à 73). Comme ceux de Hinshelwood, ses travaux concernent surtout les réactions en milieu gazeux. Trop peu de chercheurs ont suivi ses traces et la littérature reste donc relativement pauvre dans le domaine de la cinétique chimique, même en ce qui se rapporte aux réactions dans les gaz.

Quant au milieu liquide, il a été encore plus négligé. Les références que nous avons pu réunir se bornent, ou peu s'en faut, aux publications de Mlle Josien (10 à 15) sur la cinétique de transformation de l'acide hypoiodeux en acide iodique dans les liqueurs argentiques d'iode, milieu, notons-le bien, *acide*.

Il nous a paru intéressant de faire porter une étude analogue sur les mélanges bromo-argentiques.

CHAPITRE VI

APPLICATION AUX MÉLANGES BROMO-ARGENTIQUES DE LA THÉORIE MODERNE DES RÉACTIONS A ORDRE DOUBLE

A. — Définition des réactions a ordre double

Voulant appliquer les principes que nous venons de rappeler à la décomposition de l'acide hypobromeux, nous nous trouvons dans le cas particulier de la transformation d'un seul corps, déjà rencontré

par Letort (Pyrolyse de l'acétaldéhyde) et par Mlle Josien (Evolution de IOH). Il intervient ici la notion d'*ordre double : ordre en fonction du temps* et *ordre à l'origine*.

Le corps envisagé présente au début de la réaction ($t = o$) une concentration initiale c_0. Des observations successives permettent de suivre la décroissance dans le temps de la concentration variable c. Supposons qu'à tout instant, on puisse donner à la vitesse de réaction la forme :

$$V = kc^n \qquad [33]$$

k étant la constante correspondant à l'expérience en cours pour la température à laquelle elle a lieu. Si nous constatons que l'exposant n reste bien fixe, sa valeur est celle de l'ordre, appelé par Letort : ordre *en fonction du temps*.

Il est fort possible qu'au bout d'un certain délai, les conditions d'évolution ne soient plus les mêmes qu'à l'origine, ne serait-ce que du fait des produits de la réaction, susceptibles d'influencer le processus primitif. Si V_0 est la vitesse initiale, nous pouvons écrire :

$$V_0 = k_0 c_0^{n_0} \qquad [34]$$

Comparons les vitesses initiales de plusieurs essais effectués à la même température. Il se peut que nous trouvions une valeur constante pour le coefficient k_0, qui s'appelle alors la *constante à l'origine* (remarquons bien qu'elle ne se définit et ne s'applique que sur un *ensemble* d'expériences), et aussi une valeur fixe pour l'exposant n_0, dit *ordre à l'origine* ou encore *ordre vrai*. Il peut être égal à n, et dans ce cas on a affaire à une *réaction à ordre unique ;* si au contraire n_0 et n sont différents, on a une *réaction à ordre double*.

Letort (72) et Mlle Josien (13) ont établi de deux façons différentes que, en résumé, les réactions à ordre double obéissent à une loi cinétique générale traduite par la relation :

$$V = k_0 c_0^{(n_0 - n)} c^n. \qquad [35]$$

B. — Détermination des ordres

Prenons d'après l'équation [33] le logarithme de la vitesse :

$$\log V = \log k + n \log c$$

ou :

$$\log V = n \log c + C^{te}. \qquad [36]$$

Si une représentation graphique, réalisée en portant en abscisses $\log c$, et en ordonnées $\log V$, nous donne une droite, le *coefficient angulaire mesuré est égal à l'ordre* n *lui-même*.

Sur un nouveau système d'axes portons à présent en abscisses les valeurs (calculées) de $\log c_0$ et en ordonnées celles de $\log V_0$, extrapolées pour $c = c_0$ sur les droites précédentes. Si nous obtenons encore une droite, celle-ci représente, d'après la relation [34], la fonction :

$$\log V_0 = n_0 \log c_0 + \text{Cte} \qquad [37]$$

et son *coefficient angulaire* fournit, d'une manière analogue, la *valeur de l'ordre à l'origine.*

L'on peut objecter que c'est là un procédé mathématique plutôt qu'une méthode physico-chimique. Letort lui-même reconnaît (1) que, dans ses propres expériences, il lui arrive d'accepter « une formule empirique », comme « la loi formelle la plus commode ». Il n'en est pas moins vrai qu'il est parvenu à vaincre par un détour mathématique la difficulté que présente, à cause de sa grande vitesse initiale, l'étude directe d'une réaction dans sa période de démarrage.

C. — Modalités d'application a BrOH

La concentration en acide hypobromeux est connue dans nos mélanges par la mesure du pouvoir oxydant vis-à-vis de l'anhydride arsénieux en milieu alcalin, qui est le fait de BrOH seul ; car BrO_2H ne se forme pas si la concentration en sel d'argent est suffisante (7). Pratiquement, en prenant au moins $b/a = 4$, nous assurons largement cette garantie.

Pour chaque expérience, une courbe traduit la variation en fonction du temps de ce pouvoir oxydant, exprimé en pourcentage du pouvoir oxydant initial ; il revient au même de dire que l'on porte en ordonnées les valeurs du rapport c/c_0, c_0 étant égal au coefficient a qui figure dans la formule du mélange. Dans l'équation [36], on peut ainsi introduire l'évaluation de c en pourcentage de sa valeur initiale, au lieu d'employer une unité classique : molécules par litre. La seule conséquence est une modification de la constante d'intégration qui figure dans cette équation. L'avantage est que des courbes correspondant à des concentrations c_0 différentes sont ainsi rendues comparables.

Quant à V, nous en établissons une expression qui découle de la représentation graphique elle-même. Par définition :

$$V = -\frac{dc}{dt} \qquad \text{(l'unité de temps choisie ici est l'heure).}$$

Or, si nous mesurons en chaque point figuratif l'angle v que fait

(1) *Thèse*, 44.

avec l'horizontale la tangente à la courbe, nous aurons, également par définition :

$$\operatorname{tg} v = -\frac{d\left(\frac{c}{c_0}\right)}{dt} = -\frac{1}{c_0}\cdot\frac{dc}{dt} = \frac{1}{c_0}\cdot \mathrm{V}.$$

D'où :

$$\mathrm{V} = c_0 \operatorname{tg} v \qquad [38]$$

et :

$$\log \mathrm{V} = \log \operatorname{tg} v + \log c_0. \qquad [39]$$

En définitive, l'équation [36] devient :

$$\log \operatorname{tg} v = n \log \left(\frac{c}{c_0}\right) + \mathrm{Cte}. \qquad [40]$$

Cette dernière transformation n'a eu d'autre effet, une fois encore, que de modifier à nouveau la constante d'addition, sans changer le coefficient angulaire qui représente l'*ordre en fonction du temps*.

Pour trouver l'*ordre à l'origine* n_0, ces échelles ne conviennent plus, car il faut réaliser plusieurs expériences à des concentrations initiales différentes ; avec les notations précédentes, la valeur de c_0 serait fixée uniformément à 100 o/o, c'est-à-dire à 1. En outre nous devons faire intervenir la vitesse de réaction elle-même et non une quantité tg v qui lui est seulement proportionnelle. En nous plaçant dans les conditions initiales, nous pouvons écrire l'équation [38] :

$$\mathrm{V}_0 = c_0 \operatorname{tg} v_0. \qquad [41]$$

D'où :

$$\log \mathrm{V}_0 = \log \operatorname{tg} v_0 + \log c_0 \qquad [42]$$

Les graphiques linéaires établis pour chacune des expériences d'une même série nous donnent les valeurs de log tg v_0 par extrapolation sur chaque droite pour $\log\left(\frac{c}{c_0}\right) = 0$. On peut ainsi calculer log V_0 et construire, comme nous l'avons indiqué, la droite de coefficient angulaire égal à n_0, *ordre à l'origine*, à condition bien entendu que l'alignement de points figuratifs soit acceptable.

Nous allons voir que ces modalités d'investigation se prêtent particulièrement bien à l'étude du comportement de l'acide hypobromeux. La lenteur de son évolution nous impose un étalement de nos observations sur un temps assez long, plusieurs jours, voire une semaine ; mais en contre-partie, cette lenteur va nous permettre d'étudier expérimentalement les conditions initiales d'une façon bien plus directe que n'ont pu le faire nos prédécesseurs.

CHAPITRE VII

CINÉTIQUE DES MÉLANGES $a\mathrm{Br_2} + b\mathrm{CH_3COOAg}$

Dans les deux premières parties de ce travail, nous avons considéré des mélanges de la forme : $a\mathrm{Br_2} + b\mathrm{RAg}$. Seuls, parmi eux, les mélanges acétiques évoluent avec une vitesse suffisante pour que nous puissions mener à bien sans inconvénients une étude cinétique. Nous étudions de front des séries établies en faisant varier a et b, soit ensemble, soit séparément ; ce qui nous permet de comparer des expériences conduites dans des conditions absolument identiques.

A. — Influence du rapport b/a

Soient des mélanges bromo-acétiques dans lesquels a est fixe, tandis que b peut varier. Nous saurons en les étudiant si la valeur de b, qui est un facteur déterminant de la *vitesse de réaction*, agit aussi sur l'ordre. Nous présentons dans l'exemple suivant une série de

Tableau IX. — 0,0070 $\mathrm{Br_2} + b\mathrm{CH_3COOAg}$.
Ordre en fonction du temps.

b	b/a	Temps	$\frac{c}{c_0}$ en o/o	$\log\frac{c}{c_0}$	v en grades	$\log \mathrm{tg}\, v$	n mesuré graphiquement
0,0420	6	4 h.	86	$\bar{1},935$	90	0,800	2,00
		6 h. 30	77	887	88	720	
		12 h. 30	64,5	810	84	591	
		24 h.	47	673	71	310	
		49 h.	32	506	45	$\bar{1},932$	
		58 h. 30	28,5	456	39	847	
		82 h. 30	22	343	25	617	
		107 h.	18,5	267			
0,0350	5						1,99
0,0280	4						2,00
0,0210	3						2,00

Température : 16° ± 1°5

quatre mélanges, mais seules ont été détaillées les mesures relatives au premier mélange.

Nous voyons que l'ordre en fonction du temps, lu sur les graphiques, se maintient à des valeurs pratiquement égales à *2*. Comme la concentration initiale est la même, il n'y a pas lieu d'envisager ici une détermination d'ordre à l'origine, retenons seulement d'ores et déjà que la valeur de *b* n'influe pas sur l'ordre ; c'est donc la constante de vitesse qui doit dépendre de *b*.

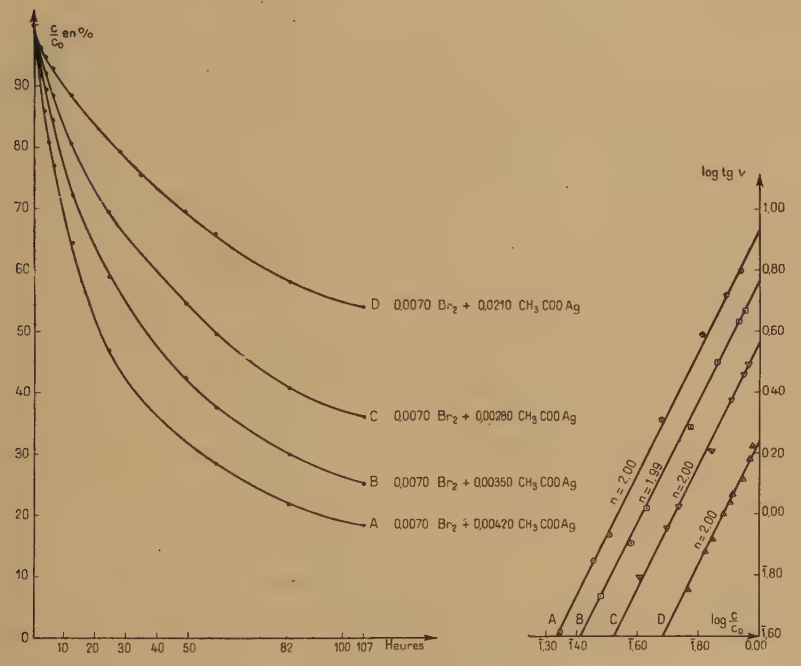

Fig. 12. — Ordre en fonction du temps.

B. — Etude cinétique générale

D'autres expériences portent sur des séries établies de manière à faire varier *a* et *b*, tout en essayant de conserver au rapport *b/a* le même ordre de grandeur. Chaque série comporte de 5 à 10 mélanges. Dans l'ensemble, les valeurs de *a* s'échelonnent de 0,0050 à 0,0125, celles de *b/a* varient selon la série de 4,00 à 6,50.

Les mesures de *n* sont conduites comme il a été indiqué au tableau IX. Tous les résultats s'encadrent entre les valeurs extrê-

mes 1,98 et 2,10, ce qui permet de retenir pour *l'ordre en fonction du temps* : $n = 2$.

D'autre part, avec les données obtenues on peut construire, relativement à chaque série, les droites destinées à la détermination de *l'ordre à l'origine*. Pour une de nos séries, le tableau suivant résume ce travail, concrétisé par la figure 13.

TABLEAU X. — *Série à ordre double.*

N°	a	b	b/a	n	log c_0	log tg v_0 extrapolé	log V_0
A	0,00700	0,0420	6,00	2,00	$\bar{3}$,845	0,930	$\bar{2}$,775
B	660	399	6,05	1,99	820	865	685
C	620	378	6,10	1,99	792	800	592
D	565	357	6,30	1,98	752	730	482
E	536	336	6,25	1,98	729	655	384

Température : 19° ± 3°

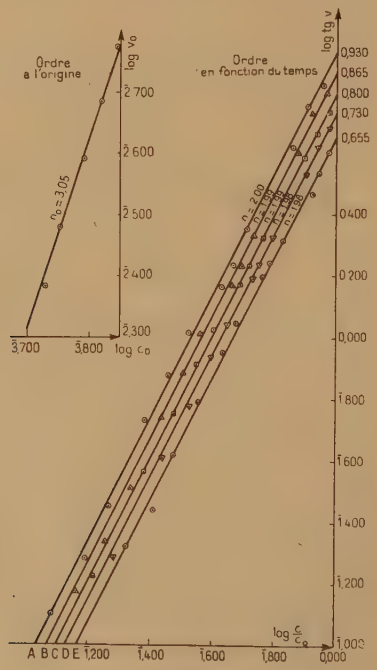

Fig. 13.

La pente trouvée graphiquement varie de 3,05 à 3,20. Nous admettrons que l'on peut conserver pour *l'ordre à l'origine* : $n_0 = 3$. L'écart avec les valeurs expérimentales extrêmes est compatible avec la précision que le procédé peut laisser espérer.

C. — Mesure directe de l'ordre au voisinage de l'origine

En raison de l'extrême lenteur de réaction que nous avons constatée, nous avons pensé qu'une étude cinétique plus détaillée pourrait nous permettre de rendre tangible l'existence des deux ordres. En multipliant les prises d'essai, nous établissons pour quelques mélanges des courbes limitées aux premières heures de nos expériences ; un espace de temps d'une dizaine d'heures à partir du début pouvant être considéré, dans la transformation de l'acide hypobromeux, comme une « période initiale ».

Il semble bien que nous réussissions de cette manière à déterminer directement l'ordre à l'origine, car les valeurs obtenues pour n vont de 2,93 à 2.96, donc rejoignent la valeur $n_0 = 3$, fournie par la méthode d'extrapolation. Si donc nous envisageons une possibilité de passage d'un ordre à l'autre, nous rejoignons par une voie nouvelle Skrabal, ou encore Liebhafsky et Makower. Leurs conceptions, bien que manquant, soit de clarté, soit d'assurance, possèdent cependant une part de justesse.

Tableau XI. — *Ordres en fonction du temps.*

Désignation	Temps	$\frac{c}{c_0}$ en o/o	$\log \frac{c}{c_0}$	v en grades	log tg v	Ordre
Mélange B	1 h.	91	$\bar{1},959$	83,5	0,576	$n' = 2,98$
$a = 0,01160$	2 h.	83,5	922	78	444	
$b = 0,0528$	3 h.	77,5	889	74	364	
$b/a = 4,55$	4 h.	72	857	70	293	
	5 h.	67,5	829	64	197	
	6 h.	64	806	58,5	117	
	8 h.	57,5	760	51,5	020	
	10 h.	52,5	720	44,5	$\bar{1},925$	$n = 2,00$
	12 h.	49	690	40	861	
	24 h.	34	531	31	534	
	30 h.	29,5	470	16,5	423	
	35 h.	27	431	13,5	333	
	49 h.	21,5	332	8,5	128	
Température	54 h. 30	20	301	7,5	073	
16° ± 1°	59 h.	19				

Pour contrôler le bien-fondé de cette hypothèse, nous soumettons une même série à une double épreuve : prises très rapprochées pendant quelques heures, puis espacées par la suite, de façon à déterminer n puis n_0 sur l'une et l'autre période. Voici pour une série un aperçu des résultats : le tableau XI présente à titre d'exemple l'étude d'un seul mélange, entièrement détaillée ; le tableau XII groupe au contraire l'ensemble de la série, en vue de préciser l'ordre à l'origine.

TABLEAU XII. — *Comparaison des ordres.*

N°	a	b	b/a	Ordres en fonction du temps		Ordres à l'origine calculés par extrapolation				
				n	n'	$\log c_0$	$\log \operatorname{tg} v_0$	$\log V_0$	$\log \operatorname{tg} v_0$	$\log V'_0$
A	0,01250	0,0550	4,40	2,05	3,00	$\bar{2}$,097	0,570	$\bar{2}$,667	0,755	$\bar{2}$,852
B	1160	528	4,55	2,00	2,98	065	480	545	695	760
C	1130	506	4,48	2,04	2,98	053	450	503	655	708
D	1090	484	4,44	2,02	3,00	038	390	428	595	628
E	1050	462	4,40	2,03	3,00	$\bar{2}$,022	370	392	560	582
F	0955	440	4,61	2,06	3,03	$\bar{3}$,980	330	310	480	460
Température : 16° ± 1°							$n_0 = 3,02$		$n'_0 = 3,16$	

L'ordre en fonction du temps révélé par les dosages des 6 ou 8 premières heures est en réalité l'ordre à l'origine directement mesuré pendant le début de la réaction. Les pentes observées sont voisines de la valeur $n' = 3$. Nous appelons cet ordre n' pour le distinguer de l'ordre analogue n établi sur la suite des expériences ; nous avons limité celles-ci à 59 heures, durée qui suffit à nous faire retrouver la valeur 2, réservée ici à la deuxième partie de la réaction.

Les graphiques par logarithmes se composent donc chacun de deux segments de droite ; notons que les points figuratifs voisins de l'intersection se placent *à l'intérieur* de l'angle formé, ce qui répond à une continuité physique intéressante à constater.

Moyennant extrapolations, nous déterminons l'ordre à l'origine d'après *chacune des deux parties* des graphiques. Les segments de pente 2 nous conduisent à $n_0 = 3,02$; tandis qu'avec ceux de pente 3 nous obtenons $n'_0 = 3,16$. L'ensemble de ces résultats est

donc cohérent et la théorie de Letort s'en trouve confirmée par l'expérience.

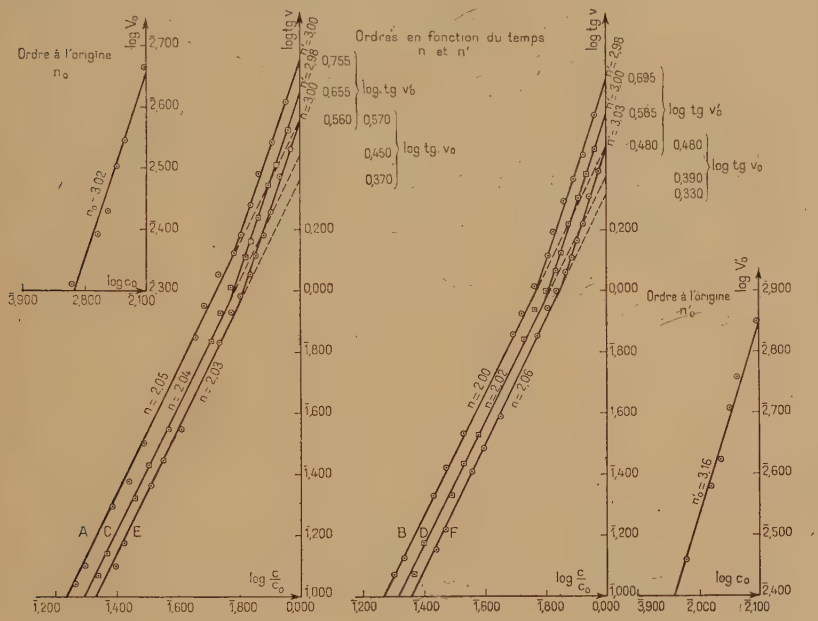

Fig. 14.

D. — Calcul des constantes de vitesse

Connaissant désormais les valeurs n et n_0 qui s'appliquent à nos réactions, nous pouvons les introduire dans les expressions où figurent ces lettres.

1° ***Cas des réactions à ordre double*** : $n = 2$; $n_0 = 3$. — a) *Calcul de* k. — Reprenons les formules de la vitesse :

$$V = kc^n \quad [33] \quad \text{et} \quad V = c_0 \operatorname{tg} v. \quad [38]$$

Ayant trouvé $n = 2$, nous pouvons écrire en égalant les deux valeurs :

$$kc^2 = c_0 \operatorname{tg} v$$

d'où :

$$k = \frac{c_0 \operatorname{tg} v}{c^2} = \frac{1}{c_0}\left(\frac{c_0}{c}\right)^2 \operatorname{tg} v.$$

Le rapport $\frac{c}{c_0}$ est ainsi introduit par un léger artifice de calcul. Mais cette équation est théorique. D'autre part, nous devons choisir un système d'unités bien déterminé et invariable, qui sera ici :

Concentrations en *molécules par litre.*

Vitesses en *molécules par litre, par heure.*

Or, sur nos graphiques, établis pour des raisons matérielles avec des échelles diverses, la longueur qui sur l'axe des abscisses représente 1 heure correspond sur l'axe des ordonnées à une fraction f de la concentration initiale. Le calcul de tg v est donc fait avec une unité différente de celle que la logique nous fait adopter. Pour rester en parfaite cohérence, nous devons remplacer k par la constante véritable :

$$K = fk = \frac{f}{c_0}\left(\frac{c_0}{c}\right)^2 \operatorname{tg} v.$$

En prenant les logarithmes, nous avons :

$$\log K = \log \operatorname{tg} v - 2 \log \frac{c}{c_0} + \log f - \log c_0. \qquad [43]$$

Pour chaque courbe, la quantité $\log f - \log c_0$ est une constante.

b) *Calcul de* k_0. — Nous avons vu que la vitesse initiale s'exprime elle aussi de deux façons différentes :

$$V_0 = k_0 c_0^{n_0} \qquad [34]$$

et :

$$V_0 = c_0 \operatorname{tg} v_0. \qquad [41]$$

Ce qui nous donne, puisque $n_0 = 3$:

$$k_0 c_0^3 = c_0 \operatorname{tg} v_0.$$

D'après la remarque précédente, nous avons dans le système d'unités choisi :

$$K_0 = fk_0 = \frac{f}{c_0^2} \operatorname{tg} v_0$$

et :

$$\log K_0 = \log \operatorname{tg} v_0 - 2 \log c_0 + \log f. \qquad [44]$$

c) *Relation entre* k *et* k_0, *ou* K *et* K_0. — L'équation cinétique générale [35] devient, pour $n = 2$ et $n_0 = 3$:

$$V = k_0 c_0 c^2$$

d'où l'on tire en identifiant avec $V = kc^2$:

$$k = k_0 c_0 \quad \text{et automatiquement} \quad K = K_0 c_0 \qquad [45]$$

En logarithmes, nous avons en définitive :

$$\log K = \log K_0 + \log c_0$$

ou bien :

$$\log K_0 = \log K - \log c_0. \qquad [46]$$

Nous procédons aux calculs suivants :

1° *Valeur des constantes* K : Pour chaque mélange d'une série déterminée, d'après la relation [43], nous cherchons à dégager une valeur moyenne de log K entre les 10 ou 12 observations successives réalisées ; voici un exemple qui permet de constater, compte tenu de

TABLEAU XIII. — *Calcul de* K ($b/a \# 4{,}65$; $f = 0{,}005$).

N°	$a = c_0$	$\log f - \log c_0$	$\log \operatorname{tg} v - 2 \log \frac{c}{c_0}$	$\log K$	K	$\frac{K}{c_0}$
I	0,01030	$\bar{1}$,687	1,023	0,710	5,12	497
II	0970	713	0,964	677	4,75	490
III	930	732	913	645	4,41	475
IV	865	763	835	598	3,96	459
V	815	789	770	559	3,62	445
VI	755	822	694	516	3,28	435
VII	675	871	614	485	3,05	452
VIII	610	914	542	456	2,86	470

Température : 18° ± 2°

la précision que la méthode comporte, que $\frac{K}{c_0}$ est à peu près constant, donc que la relation [45] est assez bien vérifiée.

2° *Valeur moyenne de* K_0. — Nous l'obtenons, d'une part d'après la relation [44], d'autre part en la déduisant de K au moyen de la formule [46]. Les calculs effectués pour chaque mélange donnent à l'intérieur de chaque série des valeurs assez cohérentes pour pouvoir en dégager des moyennes, et quand on compare les résultats fournis par les deux méthodes, les divergences sont le plus souvent de l'ordre de 1 à 2 o/o seulement, par exemple : 467 et 473 ; 833 et 843. Le plus gros écart observé n'a atteint que 9 o/o : 715 et 652.

Les différences constatées d'une série à l'autre paraissent dépendre à la fois du rapport b/a et de la température. Il existe cependant entre les deux méthodes un accord assez bon pour justifier l'extrapolation qui, selon la méthode de Letort, nous fournit tg v_0.

2° ***Cas des réactions à ordre unique*** : $n' = n'_0 = 3$. — Ce cas correspond aux portions de pente 3 des graphiques linéaires. Pour cette partie des réactions, nous désignons les constantes par k' et K' ; k'_0 et K'_0.

Les notations c, c_0, v et V peuvent être conservées, tandis que les grandeurs extrapolées deviennent v'_0 et V'_0. Pour la deuxième partie de l'expérience où l'ordre redevient double, nous pouvons reprendre les notations antérieures.

a) *Calcul de* k'. — Les équations [33] et [38] adaptées au cas actuel donnent :

$$k'c^3 = c_0 \operatorname{tg} v.$$

D'où :

$$k' = \frac{c_0 \operatorname{tg} v'}{c^3} = \frac{1}{c_0^2}\left(\frac{c_0}{c}\right)^3 \operatorname{tg} v$$

et :

$$K' = fk' = \frac{f}{c_0^2}\left(\frac{c_0}{c}\right)^3 \operatorname{tg} v.$$

De sorte que la relation [43] devient :

$$\log K' = \log \operatorname{tg} v - 3 \log \frac{c}{c_0} + \log f - 2 \log c_0. \qquad [47]$$

b) *Calcul de* k'_0. — Rien n'est à changer au raisonnement qui conduit à l'expression de k_0. La relation [44] s'écrit immédiatement :

$$\log K'_0 = \log \operatorname{tg} v'_0 - 2 \log c_0 + \log f. \qquad [48]$$

Mais la relation [35] donne quand $n = n_0 = 3$:

$$V' = k'_0 c^3$$

et comme l'on a ici :

$$V' = k'c^3, \qquad \text{il en résulte :} \qquad k' = k'_0$$

et enfin :

$$K' = K'_0. \qquad [49]$$

Cela étant, sur les six premiers points des courbes de la série étudiée, nous déterminons K' d'après la formule [47], selon une méthode analogue à celle qui nous a permis de dresser le tableau XIII. Nous calculons ensuite K'_0 par la formule [48] et nous constatons que l'accord est satisfaisant entre les valeurs de K' et de K'_0, comme le demandait la relation [49].

Nous négligeons l'observation faite au bout de 8 heures, en pleine transition, donc douteuse quant à l'ordre de la réaction ; pour les points suivants, nous pouvons appliquer les mêmes procédés de calcul que précédemment et nous contenter de remarquer que les

valeurs de log K, calculées par la formule [43] varient normalement avec c_0, en accord convenable avec la relation [45]. Ces résultats sont résumés dans le tableau suivant.

TABLEAU XIV. — *Calcul des constantes* K′ *et* K'_0 ($f = 0{,}025$).

Mélanges		Période à ordre unique			Période à ordre double	
		Formule [47]	Formule [48]		Formule [48]	Formule [45]
N°	c_0	log K′	log tg v'_0	log K'_0	log K	$K_0 = K/c_0$
A	0,01250	2,968	0,755	2,959	0,824	533
B	1160	969	695	963	808	554
C	1130	934	655	947	757	506
D	1090	903	585	907	731	494
E	1050	898	560	914	719	499
F	0955	898	480	918	717	545
Température : 16° ± 1°		Moyenne 2,928		Moyenne 2,935		
		K′ = 845		$K'_0 = 860$		

En comparant les résultats des diverses séries, nous voyons que les valeurs obtenues pour K_0, ou encore pour K'_0 diffèrent assez sensiblement. Nous avons déjà indiqué deux causes possibles de ces écarts (p. 55). Considérons en outre que dans la cinétique des séries à ordre double nous arrivons à nous éloigner beaucoup des conditions initiales, alors que la période à ordre unique, quand on peut la dégager, se situe à proximité immédiate de ces conditions : K'_0 mérite donc une confiance plus grande que K_0. D'ailleurs, l'ensemble des déterminations réalisées *près de l'origine* nous donne :

$$2{,}856 < \log K'_0 < 2{,}960$$

ou :

$$720 < K'_0 < 910.$$

Nous croyons légitime de conserver $K'_0 = 800 \pm 100$, autour de 20°, les unités étant, rappelons-le, les suivantes :

Concentrations : molécules/litre.

Vitesses de réaction : molécules/litre par heure.

Conclusion. — Nous aboutissons sur l'exemple de l'acide hypobromeux, à une confirmation directe de la théorie moderne des ordres de réaction. Nous pensons pouvoir dire que le phénomène de la succession des ordres n'avait jamais été jusqu'à présent analysé d'aussi près.

Mais nous ne pouvons encore donner de précisions sur le mécanisme réel auquel correspond le dualisme des ordres de réaction. En ce qui concerne la nature de tous les produits intermédiaires susceptibles de se former, nous en restons encore aux hypothèses.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous pouvons considérer comme acquis par les travaux que nous venons d'exposer les résultats suivants :

1° Existence de la première étape de réaction : rupture de l'équilibre d'hydrolyse du brome. Nous en donnons quatre preuves :

a) persistance du pouvoir oxydant que possédait le brome ;

b) précipitation par les ions Ag^+ de la *moitié* du brome ;

c) variation brusque du pouvoir oxydant résiduel pour $b/a = 1$;

d) variation brusque du *p*H pour la même valeur.

2° Dans la deuxième étape, la décroissance du pouvoir oxydant en milieu alcalin est d'autant plus rapide que le sel d'argent correspond à un acide plus faible. Concurremment, quand l'anion du sel d'argent est celui d'un acide faible, le *p*H diminue avec le temps, tandis que si l'acide est fort il varie très peu.

3° La décroissance du pouvoir oxydant est accélérée par l'augmentation de la concentration en ions Ag^+ et s'accentue très nettement lorsque *b* devient aussi grand que le permet la solubilité du sel d'argent. Il semble que ce dernier phénomène soit dû, au moins en majeure partie, à une précipitation de bromate d'argent.

4° Cette diminution de pouvoir oxydant est également accrue par la présence d'une forte acidité additionnelle ; la cause en est sans doute la destruction de la molécule de BrOH. Dans les mélanges à l'acétate, l'adjonction d'acide, non seulement augmente la vitesse de réaction, mais encore atténue la variation de *p*H.

5° Dans les mélanges où le brome est en excès se succèdent trois étapes :

a) Réaction de rupture, d'effet partiel ;

b) Évaporation du brome ;

c) Évolution lente de BrOH.

6° La constante de dissociation de BrOH, mesurée par deux méthodes principales, elles-mêmes confirmées par deux procédés

corollaires, est fixée à $(1,6 \pm 0,4).10^{-9}$, à une température d'une vingtaine de degrés.

7° L'évolution de nos mélanges à l'acétate, au cours de la deuxième étape, se ramène à une réaction d'*ordre 2, en fonction du temps*, mais d'*ordre à l'origine égal à 3*. Cette valeur 3, obtenue d'abord par extrapolation, a été confirmée par des mesures directes effectuées dans les premières heures de la réaction. Nous avons donc pu mettre pleinement en lumière le phénomène de la succession des ordres, ce qui donne à la théorie de Letort sur les ordres doubles une base expérimentale sensiblement élargie.

8° La constante de vitesse K dépend de la concentration initiale, du rapport b/a, et de la température. Toutes choses égales d'ailleurs, elle diminue avec la concentration et avec b.

9° La constante à l'origine K_0, éventuellement désignée par K'_0, a été évaluée, pour les réactions à ordre double, soit à partir de K, soit directement. Il a été constaté que, pour la période où la réaction est d'*ordre unique égal à 3*, on a bien $K_0 = K$.

Il semble que nous puissions conserver la valeur :

$$K_0 = 800 \pm 100$$

à une température d'une vingtaine de degrés, les concentrations étant exprimées en molécules/litre, et les vitesses en molécules/litre par heure.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pascal. — *Traité de Chimie Minérale*, Paris, 1935, **1**, 640-641.
(2) M.-L. Josien. — Diplôme d'Etudes Supérieures, Lille, 1931 ; *C. R.*, 1933, **197**, 449.
(3) M.-L. Josien. — *Thèse Paris*, 1935.
(4) Sourisseau. — Diplômes d'Etudes Supérieures, Paris, 1948.
(5) Sourisseau. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1036.
(6) Clarens. — *Thèse Toulouse*, 1913.
(7) Sourisseau. — *C. R.*, 1948, **226**, 1605.
(8) Josien et Sourisseau. — *C. R.*, 1948, **226**, 1525.
(9) Letort. — Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques. *Actualités scientifiques et industrielles*, nos 509 et 510, Hermann, Paris, 1937.
(10) M.-L. Josien. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 301.
(11) M.-L. Josien. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 493.
(12) M.-L. Josien. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 814.
(13) Josien et Courtial. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 374.
(14) Josien et Williams. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 547.
(15) Josien et Williams. — *Bull. Soc. Chim*, 1949, **16**, 551.
(16) Pascal. — *Chimie Générale*, Paris, 1950, **2**.
(17) Balard. — *Ann. Chim. Phys.*, 1826 [2], **32**, 337.
(18) Balard. — *Ann. Chim. Phys.*, 1834 [2], **57**, 225.
(19) Ostwald. — *Eléments de Chimie inorganique*. Trad. Lazard, **1**, 246.
(20) Graebe. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1902, **35**, 111.
(21) Dehn. — *Journ. Am. Soc.*, 1909, **31**, 525.
(22) Skrabal. — V. ci-après (31, 35, 37, 38, 46, 47, 53 à 55, 61 à 64).
(23) Talon. — *Thèse de Pharmacie*, Lille, 1919.
(24) Nau. — *Thèse de Doctorat d'Université*, Paris, 1945.
(25) Spiller. — *Chem. News*, 1859, **3**, 1 et 1862, **6**, 249.
(26) Dancer. — *Journ. Chem. Soc. London*, 1862, **15**, 477.
(27) Richards. — *Journ. Soc. Chem. Industry*, 1906, **25**, 3.
(28) Bilmann et Rimbert. — *Bull. Soc. Chim.*, 1923 [4], **33**, 1465.
(29) Pollak et Doktor. — *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1931, **196**, 106.
(30) M.-L. Josien. — *C. R.*, 1939, **208**, 348.
(31) Skrabal. — *Monatsh.*, 1909, **30**, 51.
(32) Chapin. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2211.
(33) Gallart. — *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1933, **31**, 422.
(34) Shilov et Gladchikowa. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 490.
(35) A. Skrabal et R. Skrabal. — *Monatsh.*, 1938, **71**, 251.
(36) Kiese et Hastings. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1391.
(37) Skrabal. — *Zeit. Elektr.*, 1942, **48**, 314.
(38) Skrabal. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1943, **75**, 1070.

(39) Fürth. — *Zeit. Elektr.*, 1922, **28**, 57.
(40) Josien et Sourisseau. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 255.
(41) Sourisseau. — *C. R.*, 1950, **230**, 2100.
(42) Farkas et Lewin. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5766.
(43) Farkas, Lewin et Bloch. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1988.
(44) Ingham et Morrison. — *J. Chem. Soc.*, 1933, 1200.
(45) Hagisawa. — *Bull. Instit. Phys. Chem. Research*, Tokyo, 1940, **19**, 1220.
(46) Skrabal et Berger. — *Monatsh.*, 1937, **70**.
(47) Skrabal. — *Monasth.*, 1907, **28**, 319.
(48) Foerster et Jorre. — *J. Prakt. Chem.*, 1899, **55**, 53.
(49) Foerster. — *J. Prakt. Chem.*, 1901, **57**, 141.
(50) Kretzschmar. — *Zeit. Elektr.*, 1904, **10**, 789.
(51) Bray. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, **32**, 932.
(52) Bray et Connolly. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1911, **33**, 1485.
(53) Skrabal. — *Monatsh.*, 1911, **32**, 815.
(54) Skrabal et Weberitsch. — *Monatsh.*, 1915, **36**, 237.
(55) Skrabal et Hugetz. — *Monatsh.*, 1926, **47**, 17.
(56) Liebhafsky et Makower. — *J. Phys. Chem.*, 1933, **37**, 1037.
(57) Jones et Baeckström. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 517.
(58) Liebhafsky et Makower. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1500.
(59) Prutton et Marron. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1652.
(60) Skrabal. — *Z. Elektr.*, 1934, **40**, 232.
(61) Skrabal — *Z. Elektr.*, 1936, **42**, 228.
(62) Skrabal. — *Z. Elektr.*, 1937, **43**, 309.
(63) Skrabal. — *Monatsh.*, 1939, **72**, 200.
(64) Skrabal. — *Monatsh.*, 1939. **72**, 223.
(65) Van't Hoff. — *Leçons de Chimie Physique*, Paris, 1898, **1**.
(66) Tolmann. — Statistical mechanics. *Chem. Catalog C°*, New-York, 1927.
(67) Kassel. — Kinetics of homogeneous gas reactions. *Chem. Catalog*, N.-Y., 1932.
(68) Hinshelwood. — *Kinetics of chemical change in gaseous systems*, Oxford Clarendon Press, 3e édition, 1933.
(69) Semenoff. — *Chemical kinetics and chain reactions*, Oxford Clarendon Press, 1935.
(70) Letort. — *C. R.*, 1933, **197**, 1042; 1934, **199**, 351; 1935, **200**, 312; 1936, **202**, 707.
(71) Letort. — *J. Chim. Phys.*, 1937, **34**, 267, 355, 428.
(72) Letort. — *Thèse Paris*, 1937.
(73) Letort. — Etude expérimentale du mécanisme de la réaction chimique. *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 1.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIÈRE PARTIE

Étude chimique de la décomposition de l'acide hypobromeux par les ions Ag^+.

Historique 4

CHAPITRE PREMIER. — *Stabilité de* BrOH *en présence de sel d'argent sans addition préalable d'acide* 4

A) Confirmation de résultats antérieurs. 4
B) Troisième vérification de l'existence de la première étape . 5
C) Étude particulière pour les valeurs élevées de b/a. . . . 6

Interprétation du palier des courbes 7
Interprétation de l'inflexion des courbes 8

CHAPITRE II. — *Stabilité de* BrOH *en présence de sel d'argent et d'acidité additionnelle* 14

A) Principe et processus expérimental 14
B) Résultats expérimentaux. Représentation graphique . . . 15
C) Mécanisme de l'action d'un excès d'acide 16

CHAPITRE III. — *Stabilité de* BrOH *en présence d'un excès de brome libre* 18

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE 22

DEUXIÈME PARTIE

Étude potentiométrique des mélanges bromo-argentiques.

CHAPITRE IV. — *Étude préliminaire du* pH *des mélanges bromo-argentiques* 22

A) Variation du pH en fonction du temps 23
B) Variation du pH en fonction de la concentration en sel d'argent 23
C) Variation du pH en fonction de l'acidité additionnelle . . 25

Pages

CHAPITRE V. — *Force de l'acide hypobromeux* 26

I) Historique 26

II) Déterminations expérimentales 29

A) Première méthode : brome, sulfate d'argent et baryte . . 29
B) Seconde méthode : brome et baryte 33
C) Autres procédés 35

Premier cas : acide bromique et acide hypobromeux . . 35
Second cas : acide acétique et acide hypobromeux . . . 38

D) Discussion 39
E) Conclusion 41

TROISIÈME PARTIE

Étude cinétique de l'évolution de l'acide hypobromeux.

Historique 42

CHAPITRE VI. — *Application aux mélanges bromo-argentiques de la théorie moderne des réactions à ordre double* 44

A) Définition des réactions à ordre double 44
B) Détermination des ordres 45
C) Modalités d'application à BrOH 46

CHAPITRE VII. — *Cinétique des mélanges* $a\mathrm{Br_2} + b\mathrm{CH_3COOAg}$ . . . 48

A) Influence du rapport b/a 48
B) Etude cinétique générale 49
C) Mesure directe de l'ordre au voisinage de l'origine . . . 51
D) Calcul des constantes de vitesse 53

1° Cas des réactions à ordre double : $n = 2 ; n_0 = 3$ . . . 53
2° Cas des réactions à ordre unique : $n' = n'_0 = 3$ . . . 56

CONCLUSIONS GÉNÉRALES 58

BIBLIOGRAPHIE 60

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La diffusion de la lumière par les macromolécules

Vu et approuvé :

Bordeaux, le 10 novembre 1951.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. BRUS.

Vu et permis d'imprimer :

Bordeaux, le 12 novembre 1951.

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux,

E. DELAGE.

DÉPÔT LÉGAL : 1953, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1784, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2743. — 5-1953.